

การเตรียมนาโนคอมพอลิทของยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนอินทรีย์  
และอนินทรีย์

PREPARATION OF NANOCOMPOSITE OF NATURAL RUBBER  
LATEX WITH ORGANIC AND INORGANIC NANOPARTICLES

สุภาพร พรหมศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนอินทรีย์  
และอนินทรีย์

สุภาพร พรหมศร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติกับอนุภาค  
นาโนอินทรีย์และอนินทรีย์

Preparation of Nanocomposite of Natural Rubber Latex  
with Organic and Inorganic Nanoparticles

ชื่อ – นามสกุล

นางสาวสุภาพร พรหมศรี

สาขาวิชา

เคมีนวัตกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.


อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

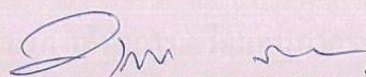
อาจารย์สมพร มุลมั่งมี, Ph.D.

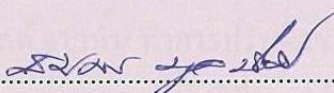
ปีการศึกษา

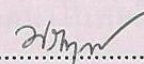
2555

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


  
..... ประธานกรรมการ  
(อาจารย์ศิริวรรณ ตีฎ, ปร.ด.)

  
..... กรรมการ  
(อาจารย์วาสนี จันทร่นวล, Ph.D.)

  
..... กรรมการ  
(อาจารย์สมพร มุลมั่งมี, Ph.D.)

  
..... กรรมการ  
(อาจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์  
ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิริแจ พงษ์สวัสดิ์, วท.ค.)

วันที่ 10 เดือน มีนาคม พ.ศ. 2556

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนอินทรีซ์และอนินทรีซ์
ชื่อ - นามสกุล	นางสาวสุภาพร พรหมศรี
สาขาวิชา	เคมีนวัตกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์สมพร มุลมั่งมี, Ph.D.
ปีการศึกษา	2555

### บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-2 (เมทาครีโลอิล ออกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์) เป็นวัสดุอินทรีซ์ และอนุภาคนาโนเงินเป็นวัสดุอนินทรีซ์ ในระบบอิมัลชันโดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชันที่ใช้แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต

ในกรณีการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-2 (เมทาครีโลอิล ออกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์) ชั้นแรก ได้ทำการเตรียมนูภาคระดับนาโนเมตรของพอลิสไตรีน-2 (เมทาครีโลอิล ออกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน เมื่อวัดขนาดของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ได้ พบว่ามีขนาด 75.80 นาโนเมตร ในขณะที่ความเป็นประจุที่ผิวมีค่า +52.10 มิลลิโวลต์ จากนั้น ทำการปรับผิวของอนุภาคยางธรรมชาติให้มีประจุเป็นบวกโดยปรับพีเอชของอิมัลชันของยางธรรมชาติซึ่งพบว่าพีเอช 2 เป็นพีเอชที่เหมาะสม ในกระบวนการผสมได้ทำการศึกษาปริมาณของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ผสมที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าอัตราส่วน  $N_{max}$  (อัตราส่วนที่จำนวนอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ล้อมรอบอนุภาคของยางธรรมชาติพอดี) เป็นสภาวะที่เหมาะสม โดยทำการเติมอิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกที่ผิว (พีเอช = 2) ลงในอิมัลชันของยางธรรมชาติที่มีประจุบวกที่ผิวเช่นกัน (พีเอช = 2) จากนั้น ค่อยๆเพิ่มค่าพีเอชของอิมัลชันผสมจนถึง 8 จะทำให้อนุภาคของยางธรรมชาติมีประจุที่ผิวเป็นลบจับกับอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-2 (เมทาครีโลอิล ออกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์) ที่มีประจุเป็นบวก โดยขนาดของพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตที่ได้ (228.70 nm) มีขนาดเพิ่มขึ้นจากขนาดของยางธรรมชาติก่อนผสม (142.30 nm) และอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-2 (เมทาครีโลอิล ออกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์) นอกจากนี้ พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตที่ได้ยังมีค่าความเป็นประจุที่ผิวเป็นบวก 23.60 มิลลิโวลต์ หลังจากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มและทดสอบค่าความแข็งแรงเชิงเส้น พบว่า



แผ่นฟิล์มของนาโนคอมพอสิต มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติ ในกรณีการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงิน ขั้นตอนแรก ทำการเตรียมอนุภาคนาโนเงินโดยวิธีรีดักชันทางเคมี ได้สารละลายสีเหลืองใส จากนั้น นำอนุภาคนาโนเงินที่กระจายตัวอยู่ในน้ำไปเคลือบด้วย Tween80 และตามด้วยเฮกซะเดคซิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม โบรไมด์ จะได้อนุภาคนาโนเงินที่มีประจุที่ผิวเป็นบวกเท่ากับ 50.33 มิลลิโวลต์ เมื่อผสมอนุภาคนาโนเงินที่มีประจุบวกกับยางธรรมชาติ ในสถานะเดียวกันกับการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-2 (เมทาครีโลอิล ออกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์) จะพบการกระจายตัวของอนุภาคนาโนเงินในแผ่นฟิล์มของยางผสม เมื่อทดสอบสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรีย *Staphylococcus aureus* และ *Escheirchia coli* พบว่าแผ่นฟิล์มคอมพอสิตของยางธรรมชาติที่ผสมกับอนุภาคนาโนเงินสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียทั้งสองชนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ

จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า สามารถเตรียมยางธรรมชาติผสมกับอนุภาคนาโนอินทรีย์และอนินทรีย์ ได้โดยใช้เทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชันโดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตในสถานะที่เหมาะสมโดยไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน-2 (เมทาครีโลอิล ออกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์) มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นจากแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติ นอกจากนี้ แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์คอมพอสิตของยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงินสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ได้

**คำสำคัญ:** ยางธรรมชาติ อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ อนุภาคนาโนเงิน นาโนคอมพอสิต เฮทเทอโรโคแอกูเลชัน แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต

<b>Thesis Title</b>	Preparation of Nanocomposite of Natural Rubber Latex with Organic and Inorganic Nanoparticles
<b>Name - Surname</b>	Miss Supaporn Promsorn
<b>Program</b>	Innovative Chemistry
<b>Thesis Advisor</b>	Mrs. Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
<b>Thesis Co-advisor</b>	Mr. Somporn Moonmungmee, Ph.D.
<b>Academic Year</b>	2012

## ABSTRACT

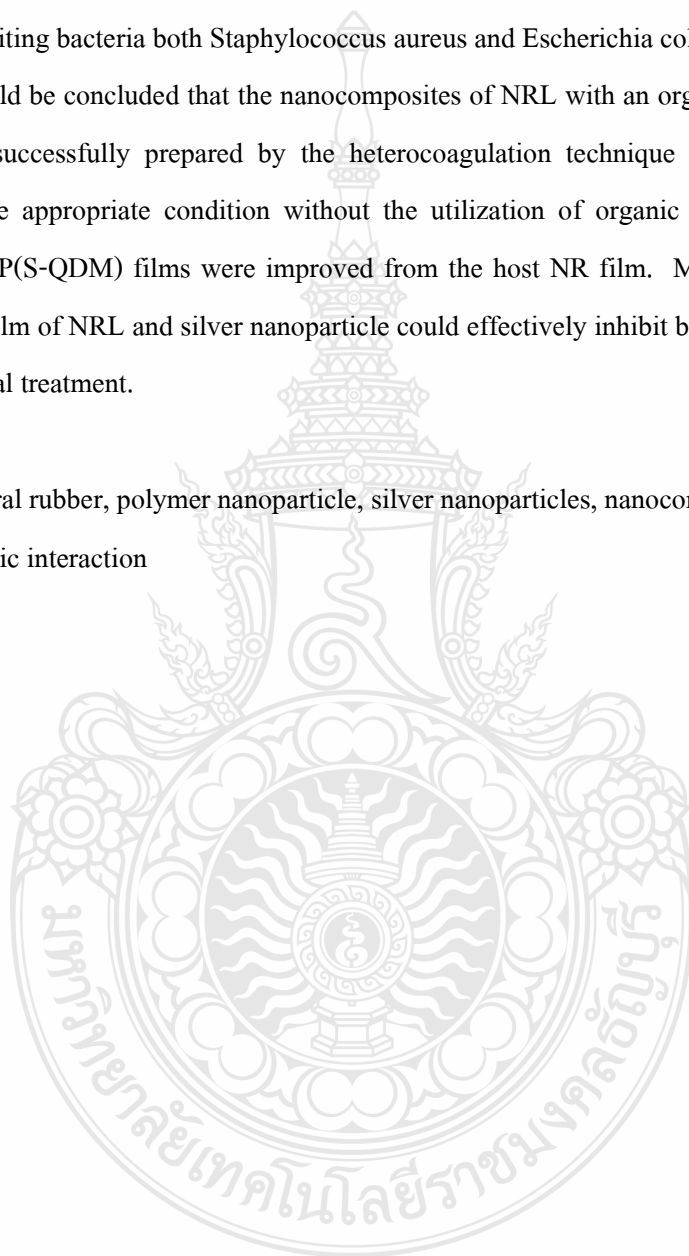
This research was aimed to study the preparations of polymer nanocomposites of natural rubber with poly [styrene-co-2-(methacryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride] (P(S-QDM)) nanoparticle as an organic material and silver nanoparticle as an inorganic material in the emulsion systems, using heterocoagulation technique with the electrostatic interaction.

In the case of natural rubber (NR) and P(S-QDM) blending, P(S-QDM) nanoparticle was firstly prepared by emulsion polymerization. The diameter of the prepared nanoparticle was 75.80 nm whereas the charge on its surface represented +52.10 mV. Thereafter, the pH of NR latex (NRL) emulsion was adjusted to the acidic conditions to obtain the positive charge on the NRL surface. It was found that pH of 2 was the optimal condition. In the blending process, the amount of polymer nanoparticle at various ratios was studied. The optimal amount of polymer nanoparticle was  $N_{max}$  (the maximum number of polymer nanoparticles completely enveloped NRL). The polymer nanoparticle emulsion (pH of 2) having positive surface charge was added into the NRL emulsion (pH of 2) having the same positive charge. Thereafter, pH of the blending emulsion was gradually increased to 8 in which NRL represented the negative surface charge and then coalesced with positive charge P(S-QDM) nanoparticle. The obtained polymer nanocomposite size (228.70 nm) increased from those of the original NR (142.30 nm) and P(S-QDM). Moreover, the positive charge of 23.60 mV was presented on the polymer nanocomposite surface. After film casting and the tensile strength testing, the strength of the nanocomposite film was enhanced, compared with the NR host film. In the case of NR and silver nanoparticle blending, silver nanoparticle was firstly prepared by the chemical reduction method resulting in a clear yellow solution. Thereafter, the

silver nanoparticle dispersed in water was firstly coated with Tween 80 and then hexadecyl trimethyl ammonium bromide forming positive charge silver nanoparticle with 50.33 mV. After blending with NRL using the same condition as NRL and P(S-QDM) blending, the distribution of silver nanoparticle in the composite film was observed. The composite film was found to be effective in inhibiting bacteria both *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

It could be concluded that the nanocomposites of NRL with an organic and an inorganic materials were successfully prepared by the heterocoagulation technique with the electrostatic interaction in the appropriate condition without the utilization of organic solvent. The tensile strengths of NR/P(S-QDM) films were improved from the host NR film. Moreover, the polymer nanocomposite film of NRL and silver nanoparticle could effectively inhibit bacteria and it could be applied in medical treatment.

**Keywords:** natural rubber, polymer nanoparticle, silver nanoparticles, nanocomposite, heterocoagulation, electrostatic interaction



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจากดร.ปริยาภรณ์ ไชยสัจย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ดร.สมพร มุลมั่งมี ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.ศิริวรรณ ตีฎู ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.วาสิณี จันทน์นวล กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและให้คำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆเพื่อให้งานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.ปริยาภรณ์ ไชยสัจย์ ดร.อมร ไชยสัจย์ ดร.สมพร มุลมั่งมี และโครงการการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอกระหว่างสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) กับสถาบันการศึกษา ที่สนับสนุนมอบทุนตลอดระยะเวลาในการศึกษาและขอขอบพระคุณบุคคลและหน่วยงานดังต่อไปนี้

ห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการทำการทดลอง ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหะการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องวัดค่าความแข็งแรงเชิงเส้น บริษัทไทยรับเบอร์ จำกัด และสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี และการวิเคราะห์ตัวอย่าง

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้กำลังใจเสมอมา ขอขอบคุณอาจารย์ทุก ๆ ท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางในการทำวิจัย จนกระทั่งมีวันนี้ และขอบคุณเพื่อน ๆ กลุ่มพอลิเมอร์คอลลอยด์ทุกคนที่ช่วยเป็นกำลังใจ จนประสบผลสำเร็จตามที่ได้หวังไว้

สุภาพร พรหมศร



# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ช
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฎ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 กรอบแนวความคิดในการวิจัย	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 องค์ประกอบและสมบัติของยางธรรมชาติ	7
2.2 เทคนิคในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์	10
2.3 อนุภาคนาโนเงิน	13
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
3. วิธีดำเนินงานวิจัย	19
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์	19
3.1.1 สารเคมี	19
3.1.2 อุปกรณ์	20
3.2 การทดลอง	21
3.2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-โค-2 (เมทาคีโลอิลออกซี) เอทิลไไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์	21
3.2.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน	22

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3.2.3 การเตรียมยางธรรมชาติกับ Tween 80	23
3.2.4 การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิล ออกซี) เอทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	23
3.2.5 การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงิน	26
3.2.6 การเตรียมแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติและยางผสม	28
3.2.7 การทดสอบ หาประสิทธิภาพของสารในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย ด้วยวิธี modified by pour plate method (AATCC147)	28
4. ผลการวิจัยและอภิปรายผล	29
4.1 การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (P(S-QDM)) โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน	29
4.2 การศึกษาผลของประจุที่ผิวที่พีเอชต่างๆของอนุภาคนาโน P(S-QDM) และยางธรรมชาติ	33
4.3 ผลการศึกษาการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ที่เตรียมได้โดยตรงในระบบอิมัลชัน	34
4.3.1 ผลการศึกษาพีเอชที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติก่อนที่จะผสมกับอนุภาคนาโน P(S-QDM)	37
4.3.2 ผลการศึกษา $N_{max}$ ที่เหมาะสมในการผสมระหว่างยางธรรมชาติที่มีประจุลบกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่มีประจุบวกที่ผิว	38
4.3.3 การตรวจสอบลักษณะอนุภาคของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่เตรียมได้	38
4.3.4 การตรวจสอบสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม NR/P(S-QDM) ที่อัตราส่วน $N_{max}$	40
4.4 ผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน โดยวิธีการรีดิวซ์ทางเคมี	41
4.4.1 ศึกษาสภาวะในการผสมอนุภาคนาโนเงินกับอนุภาคนาโนเงินในระบบคอลลอยด์	42

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.4.2 การตรวจสอบลักษณะอนุภาคของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโนเงินที่เตรียมได้	44
4.4.3 ผลการทดสอบการต้านเชื้อของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติที่ผสมอนุภาคนาโนเงิน	44
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	47
5.1 สรุปผลการวิจัย	47
5.2 ข้อเสนอแนะ	49
บรรณานุกรม	50
ภาคผนวก	59
ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่	60
ประวัติผู้เขียน	65



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิไสไตรีน-โค-2 (เมทาคีโ อิลออกซี) เอทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	22
4.1 ผลของขนาดและค่าความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่เตรียมโดย emulsifier-free emulsion polymerization และ emulsion polymerization	31
4.2 ผลของขนาดและค่าความเป็นประจุที่ผิวของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชัน ที่อัตราส่วนต่างๆ	38
4.3 แสดงค่าสมบัติเชิงกลของ NR และ NR/P(S-QDM)	40
4.4 ผลของขนาดและค่าความเป็นประจุที่ผิวของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโนเงิน โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชัน	43



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 การดึงคู่ระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประจุลบกับอนุภาคยางที่มีประจุบวก	4
2.1 ต้นยางพาราพันธุ์ Hevea Brazilliensis	7
2.2 แสดงสูตร โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ	7
2.3 zeta-potential ของยางธรรมชาติที่พีเอชต่างๆ	8
2.4 รูปวาดอนุภาคยางธรรมชาติ	9
2.5 แสดงกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน	11
2.6 แสดงการเกิดอนุภาคในแบบไมเซลล์จะเกิดได้ 3 ช่วงในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน	12
2.7 แสดงการผสมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์กับยางธรรมชาติ	18
3.1 ชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์	21
3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน	22
3.3 การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโน P(S-QDM)	24
3.4 การศึกษาพีเอชที่เหมาะสมของยางธรรมชาติที่แสดงประจุลบก่อนที่จะผสมกับอนุภาคนาโน P(S-QDM)	25
3.5 การศึกษา $N_{max}$ ที่เหมาะสมในการผสมระหว่างยางธรรมชาติที่มีประจุลบกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่มีประจุบวกที่ผิว	26
3.6 ค่าความเป็นประจุที่ผิวของยางธรรมชาติที่พีเอชต่างๆ	26
3.7 แสดงสูตร โครงสร้างของ (a) Tween80 และ (b) เฮกซะเดคซิล ไตรเมทิล แอมโมเนียมโบรไมด์ (Hexadecyl trimethylammonium broomidde; CTAB)	27
4.1 แสดงสูตร โครงสร้างของ (a) 2-(เมทาคีโลอิลออกซี) เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ (QDM) และ (b) 2, 2 อะโซบิส (2-เมทิลโพรพิโอนามิดีน) ไดไฮโดรคลอไรด์	29
4.2 SEM micrograph ของอนุภาคนาโน P(S-QDM)	30

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 การกระจายตัวของนาอนุภาคของอนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยกระบวนการ emulsion polymerization และ NR-Tween80	32
4.4 แสดงค่า zeta-potential ของอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่พีเอชต่าง ๆ	34
4.5 แสดงค่า zeta-potential ของอนุภาคยางธรรมชาติผสมสารลดแรงตึงผิวที่พีเอชต่าง ๆ	34
4.6 การกระจายตัวของนาอนุภาคของอนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยกระบวนการ emulsion polymerization NR-Tween80 และยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชัน	36
4.7 การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโน P(S-QDM)	36
4.8 การกระจายตัวของนาอนุภาคของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชันที่พีเอชต่างๆ	37
4.9 SEM micrograph ของ NR/P(S-QDM) โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชันที่อัตราส่วนในการผสม $N_{max}/2$ (a) $N_{max}$ (b) และ $2N_{max}$ (c)	39
4.10 กราฟแสดงค่ามอดูลัสของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติเทียบกับแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	40
4.11 กราฟแสดงค่ายึดตัวที่จุดขาดของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติเทียบกับแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	41
4.12 แสดงลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเงิน	41
4.13 แสดงค่า zeta-potential ของอนุภาคนาโนเงินที่พีเอชต่าง ๆ	42
4.14 การปรับประจุที่ผิวของอนุภาคนาโนเงิน	43
4.15 SEM micrograph ของอนุภาคนาโนเงินที่เตรียมโดยกระบวนการรีดิวิชั่นทางเคมี (a) NR/Ag nanoparticle โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชันที่อัตราส่วนในการผสม $N_{max}/35$ (b) และ ฟิล์มยางธรรมชาติ (c)	44



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.16	แสดง inhibition zone ของเชื้อ <i>S. aureus</i>	45
4.17	แสดง inhibition zone ของเชื้อ <i>E. coli</i>	46



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ยางพาราหรือยางธรรมชาติ (natural rubber; NR) เป็นพืชที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจของประเทศไทย ที่มีมูลค่ารวมกว่า 1 แสนล้านบาท นอกจากนี้ ยังเกี่ยวข้องกับเกษตรกรไม่ต่ำกว่า 6 ล้านคน [1] หากได้รับการศึกษาเพื่อพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น จะส่งผลดีต่อประเทศ และเกษตรกรชาวสวนยางอย่างมหาศาล ยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ในสถานะอสัณฐาน (amorphous) ที่อุณหภูมิห้อง มี pH ประมาณ 6.5-7.0 มีความหนาแน่น 0.975-0.980 กรัม/มิลลิลิตร และมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature; Tg) อยู่ที่ประมาณ -70 องศาเซลเซียส จากโครงสร้างทางเคมีที่มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ไม่เป็นระเบียบ ทำให้มีความนุ่มหรือมีค่ามอดูลัส (modulus) ต่ำกว่าพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีความแข็งแรงต่ำ แต่มีสมบัติเด่นในแง่ของความยืดหยุ่น (elasticity) สูง ดังนั้น จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารเคมีหรือวัสดุบางอย่างลงไปเพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติ โดยทั่วไปนิยมนำวัสดุอินทรีย์หรืออนินทรีย์ที่มีความแข็งแรงและความคงตัวสูงที่อุณหภูมิห้องมาผสม ทั้งนี้เพื่อเพิ่มคุณสมบัติของยางธรรมชาติที่ยังคงข้อดีของวัสดุที่นำมาผสม ในกรณีของการผสมกับพอลิเมอร์จะใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นตัวทำละลายของทั้งพอลิเมอร์และยางธรรมชาติ แต่เนื่องจากความแตกต่างกันอย่างมากในทางเคมีของพอลิเมอร์ดังกล่าวกับยางธรรมชาติ ทำให้การละลายเข้าด้วยกัน (miscibility) น้อย จึงมีการใช้กราฟต์พอลิเมอร์ชนิดเดียวกันที่ผสมกับยางธรรมชาติบนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติเพื่อเป็นตัวประสานระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง ทำให้การเข้ากันได้ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ก็ยังคงใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในการผสมพอลิเมอร์การเตรียมผสม โดยวิธีนี้มีข้อเสียหลายอย่าง ได้แก่ ตัวทำละลายมีราคาแพง มีความเป็นพิษสูง และจำเป็นต้องใช้สารอินทรีย์เป็นจำนวนมาก ทำให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้น [2] ในกรณีของการผสมกับวัสดุอนินทรีย์ จำเป็นต้องปรับผิวของวัสดุอนินทรีย์ให้มีความเหมาะสมก่อนที่จะนำมาผสมกับยางธรรมชาติ แต่อย่างไรก็ตามปัญหาสำคัญที่พบ คือ การเข้ากันได้ยากของวัสดุทั้งสองชนิด ในปัจจุบัน การพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเป็นเทคโนโลยีที่มีความสำคัญมาก ดังนั้นในการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคพอลิเมอร์หรืออนุภาคอนินทรีย์โดยที่ไม่ต้อง

ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ จึงเป็นแนวทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจศึกษา เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆต่อไป

ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยการผสมกับอนุภาคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรที่มีประจุที่ผิว (เตรียมขึ้นในระบบอิมัลชัน) โดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) ระหว่างประจุที่ต่างกันของอนุภาคของยางธรรมชาติกับพอลิเมอร์ที่นำมาผสม นอกจากนี้จะศึกษาการผสมยางธรรมชาติกับวัสดุอินทรีย์ ในระบบคอลลอยด์ ซึ่งทั้งสองวิธีเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก และไม่ต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งคาดว่าจะสามารถเพิ่มความแข็งแรงของยางผสมได้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผสมยางธรรมชาติที่มีประจุลบกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกบนผิวโดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต

1.2.2 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคอินทรีย์ในระบบคอลลอยด์

1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียของยางผสมที่ได้เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

1.3.1.1 เตรียมอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (poly[styrene-co-2-(methacryloyloxy) ethyl trimethyl ammonium chloride]; P(S-QDM) ที่มีประจุบวกกระจายอยู่บนผิวอนุภาคโดยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน (emulsion polymerization)

1.3.1.2 ผสมอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์กับยางธรรมชาติ ด้วยการปรับพีเอช (pH) ที่เหมาะสมโดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต และตรวจสอบหาลักษณะเฉพาะของยางผสมที่ได้

1.3.2 ผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงิน (silver nanoparticle)

1.3.2.1 เตรียมอนุภาคนาโนเงิน โดยวิธีการรีดิวซ์ทางเคมี (chemical reduction method)

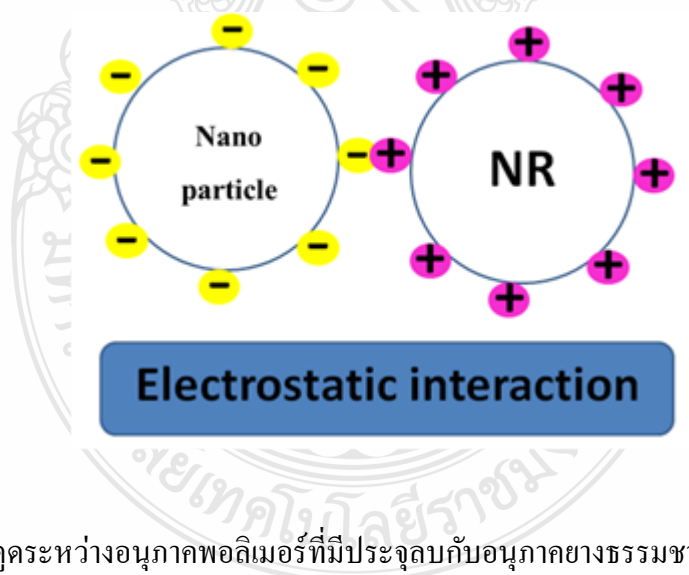
1.3.2.2 ผสมอนุภาคยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงินในระบบคอลลอยด์

1.3.3 ศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทดสอบสมบัติเชิงกล และทดสอบสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียของยางผสม

#### 1.4 กรอบแนวคิดในการวิจัย

การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติได้มีการศึกษากันมานานหลายปี น้ำยางธรรมชาติซึ่งได้จากต้นยางฮีเวีย (hevea rubber) ถูกนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมหลากหลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมยางล้อรถยนต์ อุตสาหกรรมรองเท้า รวมไปถึงอุตสาหกรรมการผลิตถุงมือทางการแพทย์หรือถุงมือผ่าตัดซึ่งใช้เทคนิคการจุ่ม (dipping) เป็นต้น เนื่องจากยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูงไม่เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความแข็งแรงสูง ดังนั้น จึงต้องมีการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติและวิธีที่ง่ายและสะดวก คือ การนำยางธรรมชาติผสมกับพอลิเมอร์หรือวัสดุอินทรีย์ที่มีความแข็งแรงสูงแต่อย่างไรก็ตาม ในกรณีที่ผสมกับพอลิเมอร์จำเป็นที่จะต้องใส่ตัวทำลายอินทรีย์เพื่อใช้ละลายพอลิเมอร์ให้เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งในระดับอุตสาหกรรมจำเป็นต้องใช้ตัวทำลายอินทรีย์เป็นจำนวนมากเป็นที่ทราบกันคืออยู่แล้วที่ว่าตัวทำลายอินทรีย์ส่วนใหญ่เป็นสารพิษและมีราคาสูง ซึ่งจะมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และเพิ่มต้นทุนอุตสาหกรรมการผลิต ในขณะที่การผสมยางธรรมชาติกับวัสดุอินทรีย์จะพบปัญหาหลายอย่าง เช่น การเข้ากันได้ยากของวัสดุทั้งสองชนิดที่มีสมบัติแตกต่างกันการใช้ปริมาณของวัสดุอินทรีย์ได้ในปริมาณน้อย และที่สำคัญจะมีขั้นตอนยุ่งยากในการปรับสภาพผิวของวัสดุอินทรีย์ให้มีคุณสมบัติที่จะผสมกับยางธรรมชาติได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ 1) มุ่งเน้นที่จะลดการใช้สารอินทรีย์ในขั้นตอนการผสมของยางธรรมชาติกับอนุภาคพอลิเมอร์ โดยจะทำการผสมพอลิเมอร์ในระบบอิมัลชัน ซึ่งใช้การผสมที่เรียกว่า เฮเทอโรโคอกูเลชัน (heterocoagulation) โดยที่อนุภาคที่จะทำการผสมในระบบจะต้องมีขนาดที่แตกต่างกันและมีประจุตรงข้ามกัน [3, 4] โดยอาศัยกลไกการดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (ดังรูปที่ 1.1) ระหว่างอนุภาคของยางธรรมชาติกับพอลิเมอร์ที่มีประจุบนผิวของอนุภาคแตกต่างกัน ซึ่งในขั้นตอนการผสม ในขั้นแรกต้องทำการปรับพีเอช ให้อนุภาคทั้งสองชนิดมีประจุที่เหมือนกันเพื่อป้องกันการเกาะกันที่ไม่เป็นระเบียบ จากนั้นค่อยๆปรับพีเอชของระบบไปที่สถานะที่ทำให้อนุภาคทั้งสองชนิดมีประจุที่ต่างกัน ดังนั้น ยางธรรมชาติจะอาศัยประจุที่มาจากโปรตีนที่เกาะอยู่บนผิว ในขณะที่บนผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกับยางธรรมชาติก็จะต้องมีประจุตรงข้ามกับบนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติ ซึ่งจะเตรียม โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่เหมาะสมด้วย

กระบวนการอิมัลชัน นอกจากนี้การผสมพอลิเมอร์ในระบบอิมัลชันไม่เพียงลดขั้นตอนการใช้สารอินทรีย์ แต่ยังสามารถเตรียมเป็นพอลิเมอร์คอมพอสิต (composite polymer) ที่มีแกน (core) ที่นุ่มจากยางธรรมชาติและเปลือก (shell) ที่แข็ง จากอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย เช่น ทางด้านการเคลือบ อุตสาหกรรมสี และผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ เป็นต้น 2) ในกรณีการเตรียมพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับวัสดุอินทรีย์ที่สามารถป้องกันเชื้อโรคได้ ผู้วิจัยได้สนใจอนุภาคนาโนเงินเนื่องจากอนุภาคนาโนเงินมีสมบัติในการฆ่าเชื้อโรคได้ดีกว่าน้ำยาฆ่าเชื้อโรคทั่วไปและด้วยขนาดที่เล็กมากของอนุภาคนาโนซึ่งทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคได้เพิ่มมากขึ้น ในขั้นตอนการเตรียมจะอาศัยการดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตระหว่างอนุภาคของยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงินที่ทำการปรับประจุที่ผิวของอนุภาคนาโนเงินให้มีประจุเป็นบวกโดยเลือกใช้สารลดแรงดึงผิวที่เหมาะสม โดยจะใช้สารลดแรงดึงผิวสองชนิดควบคู่กัน คือ ชนิดไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) และมีประจุบวก (cationic surfactant) คาดว่าจะเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการพัฒนาและการประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติในทางการแพทย์และอุตสาหกรรมต่างๆ ได้



รูปที่ 1.1 การดึงดูดระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประจุลบกับอนุภาคยางธรรมชาติที่มีประจุบวก

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์และอนุภาคนาโนเงิน

1.5.2 สามารถปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้มีความแข็งแรงมากขึ้น

1.5.3 สามารถนำยางธรรมชาติที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ



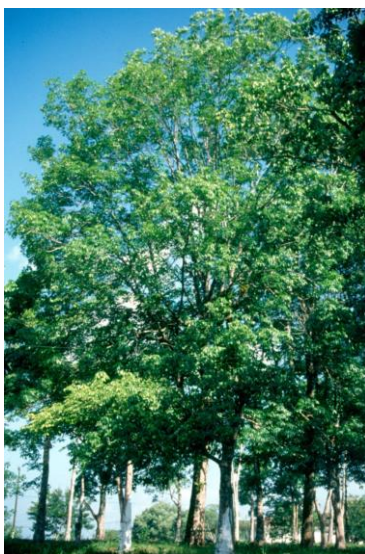


## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

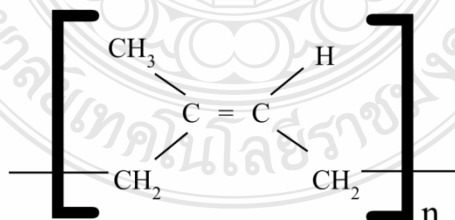
ปัจจุบันยางพารานับเป็นพืชเศรษฐกิจของประเทศไทย ในด้านการส่งออกมาหลายทศวรรษ ซึ่งถือว่าเป็นประเทศที่มีการส่งออกและผลิตยางธรรมชาติมากที่สุดในโลก โดยในแต่ละปีมีการส่งออกยางดิบและผลิตภัณฑ์ยางเป็นมูลค่ารวมเกือบ 150,000 ล้านบาท [5] ยางถือว่าเป็นวัสดุที่มีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตชนิดหนึ่ง โดยเราสามารถพบเห็นยางได้โดยทั่วไปในรูปของยางรถยนต์ พื้นรองเท้า ท่อยาง ยางรัดของ และยังสามารถนำไปใช้ในทางการแพทย์ได้ เช่น ถุงมือยาง และถุงยางอนามัย เป็นต้น [6-8] โดยทั่วไปยางดิบหรือยางธรรมชาติจะมีขีดจำกัดในการใช้งานเนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำและมีลักษณะทางกายภาพที่ไม่ค่อยเสถียร คือ ยางจะอ่อนตัวและเหนียวเมื่อร้อน แต่จะแข็งเปราะที่อุณหภูมิต่ำ จึงจำเป็นต้องปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการผสมยางกับสารเคมีต่างๆ เช่น กำมะถัน ผงเขม่าดำและสารเร่งปฏิกิริยา [9] เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น การปรับปรุงคุณสมบัติของยางธรรมชาติมีด้วยกันอยู่หลายวิธี โดยทั่วไปนิยมนำวัสดุอินทรีย์หรืออนินทรีย์ที่มีความแข็งแรงมาผสมเพื่อเพิ่มคุณสมบัติของยางธรรมชาติ ซึ่งในการผสมกับพอลิเมอร์จะนิยมใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นตัวทำละลายระหว่างพอลิเมอร์และยาง อย่างไรก็ตาม หลังจากระเหยตัวทำละลายมักจะเกิดการแยกวัฏภาค (phase) ขึ้น ทำให้พอลิเมอร์และยางกระจายเป็นส่วนๆ ก่อให้เกิดปัญหาการคงรูป นอกจากนี้ การเตรียมยางผสมโดยวิธีนี้มีข้อเสียที่สำคัญ คือ ใช้สารเคมีเป็นจำนวนมากรวมทั้งตัวทำละลายอินทรีย์มีความเป็นพิษสูงและมีราคาที่สูงกว่า [10] ในปัจจุบัน การพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเป็นเทคโนโลยีที่มีความสำคัญมาก ดังนั้นในการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยการผสมกับอนุภาคพอลิเมอร์หรืออนินทรีย์ที่มีขนาดระดับนาโนเมตร โดยที่ไม่ต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจศึกษา เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆต่อไป

## 2.1 องค์ประกอบและสมบัติของยางธรรมชาติ



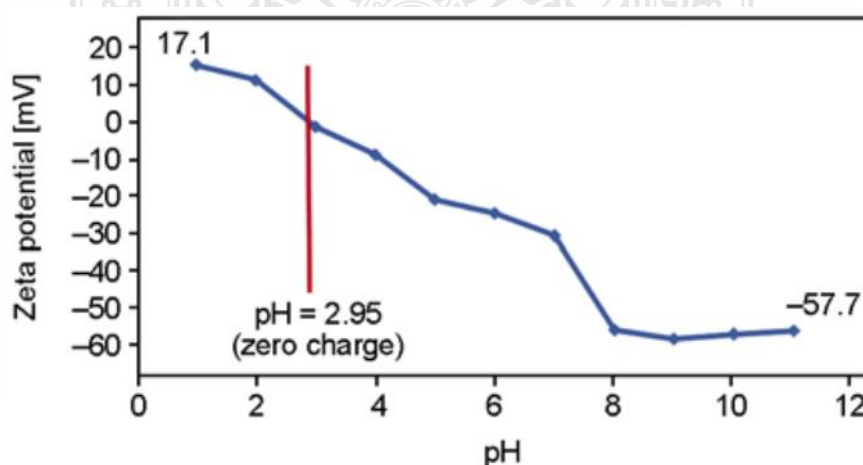
รูปที่ 2.1 ต้นยางพาราพันธุ์ Hevea Brazilliensis [11]

น้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex; NRL) หรือยางพาราเป็นพอลิเมอร์คอลลอยด์ที่พบในต้นไม้มากกว่า 200 สปีชีส์ (species) [12] ส่วนมากเป็นยางที่ได้มาจากต้นยางพาราสายพันธุ์ Hevea Brazilliensis ซึ่งเป็นไม้ป่าที่มีต้นกำเนิดจากกลุ่มแม่น้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ ในรูปที่ 2.1 ยางพาราสายพันธุ์ Hevea Brazilliensis มีลักษณะลำต้นสูงชะลูด กิ่งแยกตั้งขึ้นไปประมาณ 45 องศา จากลำต้นโดยรวมเป็นพุ่มที่ส่วนปลายของกิ่ง น้ำยางสดที่กรีดได้จากต้นยางมีลักษณะสีขาวขุ่นและมีเนื้อเยื่อแห้ง (dry rubber content; DRC) ประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แวนลอยอยู่ในน้ำ ปริมาณของเนื้อเยื่อแห้งขึ้นอยู่กับชนิดของพันธุ์ยาง อายุของต้นยาง และฤดูกาล [13]



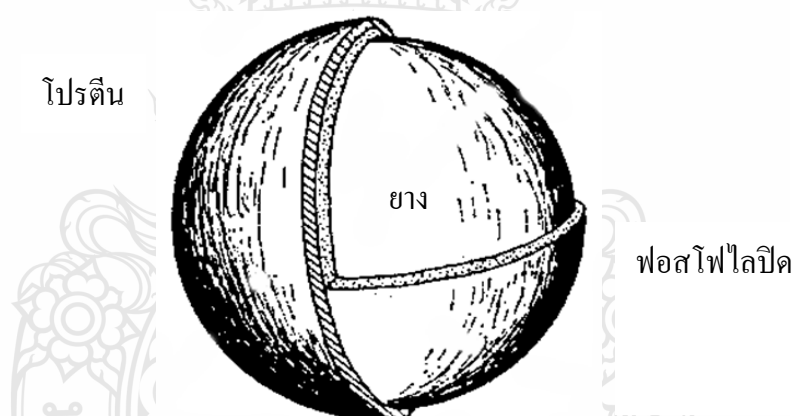
รูปที่ 2.2 แสดงสูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1, 4-polyisoprene) ซึ่งใน 1 สายโซ่ของยางประกอบด้วยไอโซพรีน (isoprene;  $C_5 H_8$ ) (รูปที่ 2.2) หลายๆหน่วยมาต่อกันเป็นสายยาว โดยทั่วไปมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 200,000 ถึง 400,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักที่กว้างมาก ยางธรรมชาติมีความหนาแน่นเท่ากับ  $0.93 \text{ g/cm}^3$  ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ประมาณ  $-72$  องศาเซลเซียส [14] และเนื่องจากส่วนประกอบของยางธรรมชาติเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้น ยางจึงสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน เป็นต้น โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน แต่ในบางสภาวะโมเลกุลของยางสามารถจัดเรียงตัวค่อนข้างเป็นระเบียบที่อุณหภูมิต่ำ หรือเมื่อถูกยืดจึงสามารถเกิดผลึก (crystallize) ได้จะทำให้ยางแข็งมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น ยางก็จะอ่อนลงและกลับสู่สภาพเดิมในขณะที่การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (strain induced crystallization) ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดี นั่นคือ ยางจะมีความแข็งแรงเชิงเส้น (tensile strength) ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) และความทนทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) สูง นอกจากนี้ในน้ำยางธรรมชาติยังมีสารที่ไม่ใช่ยาง ได้แก่ โปรตีน คาร์โบไฮเดรต กรดไขมัน และเกลือต่างๆ เป็นต้น [15, 16] เมื่อนำน้ำยางที่กรีดได้ไปตรวจสอบดูพบว่าในน้ำยางมีอนุภาคขนาดต่างๆกัน แวนลอยหรือกระจายตัว (disperse) อยู่ในตัวกลางที่เป็นของเหลว (dispersion medium) ส่วนที่เป็นตัวกลางนั้น โดยทั่วไปเรียกว่า เซรัม (serum) อนุภาคเหล่านี้ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 ไมครอน เป็นที่เข้าใจกันดีว่าความเสถียรของน้ำยางมาจากการมีโปรตีนและไขมันที่อยู่บนผิวของอนุภาคยางและส่วนใหญ่มีประจุเป็นลบซึ่งผลักกันตลอดเวลา จึงทำให้อนุภาคเหล่านี้สามารถแวนลอยและคงสภาพเป็นยางเหลวอยู่ได้



รูปที่ 2.3 ศักย์ซีตาร์ของยางธรรมชาติที่พีเอชต่างๆ [17]

นานจนกว่าจะมีสภาวะแวดล้อมและปัจจัยต่างๆมารบกวนจนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยประจุบนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติ ที่ทำการวัดศักย์ซีตาร์ (zeta potential) แสดงในรูปที่ 2.3 พบว่าที่ผิวของอนุภาคยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นแอมโฟเทอริก (amphoteric) มีค่าไอโซอิเล็กทริก (isoelectric point; pI) ประมาณ 2.95 โดยจะแสดงความเป็นประจุลบที่พีเอชมากกว่า pI และจะแสดงประจุบวกที่พีเอชต่ำกว่า pI เนื่องจากมีโปรตีนบนผิวของอนุภาคยาง [17] องค์ประกอบของยางจะประกอบไปด้วยสารประกอบต่างๆ ในน้ำยางซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ ส่วนแรก คือ ส่วนที่เป็นเนื้อยางมี 35 เปอร์เซ็นต์ และส่วนที่สอง คือ ส่วนที่ไม่ใช่ยางมี 65 เปอร์เซ็นต์ โดยในส่วนนี้จะถูกแบ่งไปอีกสองส่วน คือ ส่วนที่เป็นน้ำ 55 เปอร์เซ็นต์ และส่วนของลูทอยด์ (lytoid) ที่มีสารอื่นๆด้วย 10 เปอร์เซ็นต์ โดยอนุภาคเม็ดยางธรรมชาติหนึ่งอนุภาคจะประกอบด้วยส่วนที่เป็นเนื้อยางไฮโดรคาร์บอน 86 เปอร์เซ็นต์ น้ำที่เจือปนติดเข้าไปในอนุภาค 10 เปอร์เซ็นต์ สารโปรตีน 1 เปอร์เซ็นต์ สารพวกไลปิดไขมัน 3 เปอร์เซ็นต์ และพวกโลหะ (Mg, P, Cu) อีกไม่เกิน 0.05 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 2.4 รูปวาดอนุภาคยางธรรมชาติ [18]

ในน้ำยางพบว่ามีโปรตีนมากกว่า 250 ชนิด โดยปริมาณของโปรตีนอยู่ระหว่าง 1-1.8 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแตกต่างกันตามแหล่งที่มาของน้ำยาง และโปรตีนแต่ละชนิดก็ทำหน้าที่แตกต่างกันด้วย และมีส่วนสำคัญในการป้องกันโรคที่เกิดจากเชื้อรา ทั้งนี้มีโปรตีน 30-60 ชนิดที่เชื่อกันว่าเป็นสาเหตุให้เกิดอาการแพ้ [19] จากการศึกษาพบว่า มีการแพ้โปรตีนที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากน้ำยาง

ธรรมชาติ การแพ้ที่รุนแรงที่สุด คือ anaphylactic shock อาการคือ ความดันเลือดต่ำ หายใจลำบาก การเต้นของหัวใจเร็วขึ้น และหมดสติ ทำให้เสียชีวิตได้ ดังนั้น หากมีการล้างฟิล์มยางที่วัลคาไนซ์แล้วด้วยน้ำอย่างพอเพียงน่าจะลดปัญหาการแพ้ได้ เหตุผลที่ทำให้เกิดการตื่นตัวอย่างมากในเรื่องการแพ้โปรตีนจากผลิตภัณฑ์น้ำยาง น่าจะมาจากหลายเหตุผล เช่น ความต้องการใช้ถุงมือ และถุงยางอนามัยที่มากขึ้น ทำให้มีการเร่งผลิตอย่างรวดเร็ว อาจทำให้การชะล้างผลิตภัณฑ์ไม่เพียงพอ อีกนัยหนึ่งผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากน้ำยางสดหรือน้ำยางที่ไม่ได้เก็บไว้นานโปรตีนอาจทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียที่เป็นตัวรักษาสภาพน้อยลง หากโปรตีนทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมากขึ้นอาจลดปัญหาการแพ้ลงไปได้ [20]

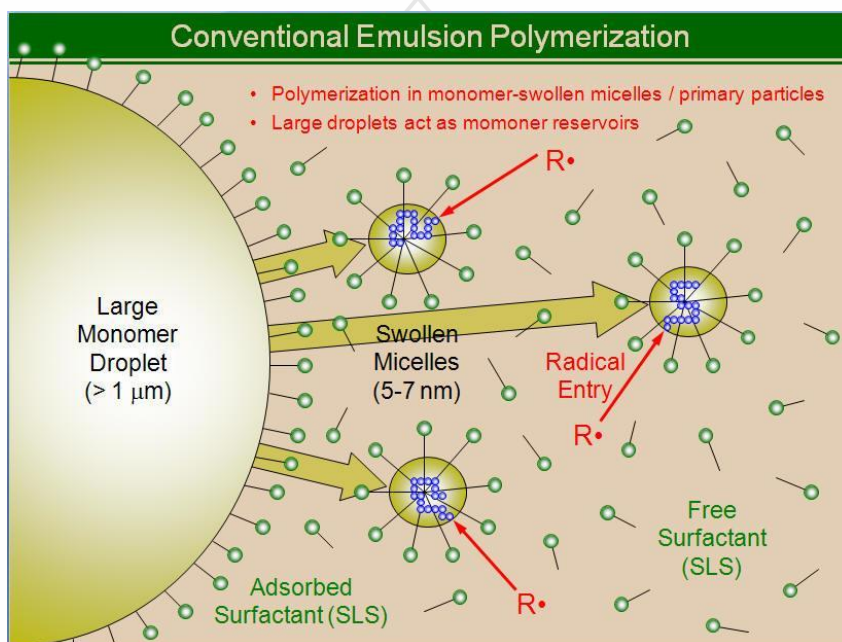
## 2.2 เทคนิคในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

โดยทั่วไปในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ให้มีขนาดระดับนาโนเมตรนั้นขนาดของอนุภาคที่ได้ขึ้นอยู่กับเทคนิคที่ใช้สังเคราะห์ซึ่งมีด้วยกันอยู่หลายเทคนิค เช่น การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน [21-22] การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน (mini-emulsion polymerization) [23-25] และการสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) [26] โดยในงานวิจัยนี้สนใจที่จะเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ไม่ใช้แรงเฉือนสูงและมีการปนเปื้อนของสารลดแรงตึงผิวในปริมาณไม่มาก ซึ่งในกรณีของการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันจะมีการใช้แรงเฉือนสูงในการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์และในการสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชันจะมีการใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณมาก ซึ่งอาจจะไปลดความแรงของประจุบนผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ได้

### พอลิเมอร์เซชันแบบอิมัลชัน

กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยทั่วไปในระบบจะประกอบด้วย มอนอเมอร์ ตัวกลาง (ส่วนมากจะเป็นน้ำ) ตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) และสารลดแรงตึงผิว กลไกการเกิดอนุภาคจะมีอยู่ 2 แบบคือ กลไกการเกิดแบบไมเซลลาร์ (micellar nucleation) และกลไกการเกิดแบบเอกพันธ์ (homogenous nucleation) ในกรณีการเกิดอนุภาคแบบไมเซลลาร์สารลดแรงตึงผิวที่เติมลงไปใต้น้ำจะมีความเข้มข้นสูงกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลลาร์ได้ (critical micelle concentration; CMC)

สารลดแรงตึงผิวบางส่วนจะละลายน้ำได้เล็กน้อย บางส่วนล้อมรอบมอนอเมอร์ (ทำให้เกิดหยดมอนอเมอร์) และส่วนที่เหลือจะเกาะกันเป็นกลุ่ม เรียกว่า ไมเซลล์ (micelle) โดยการเกิดไมเซลล์นั้นสารลดแรงตึงผิวจะหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอกและหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าด้านในเกิดเป็นไมเซลล์



### รูปที่ 2.5 แสดงกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [27]

เมื่อเติมมอนอเมอร์ลงไป มอนอเมอร์ส่วนหนึ่งจะเกิดเป็นหยดมอนอเมอร์ บางส่วนละลายน้ำและบางส่วนเข้าไปอยู่ในไมเซลล์ เมื่อให้ความร้อนตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำจะแตกตัวแล้วเกิดพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำ สายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะมีการเพิ่มจำนวนของมอนอเมอร์ในสายโซ่จนมีความไม่มีขั้วมากพอ (ไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) มากกว่าชอบน้ำ (hydrophilicity)) ซึ่งเรียกว่า Z-mer สายโซ่จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์ เนื่องจากจำนวนหยดของไมเซลล์มากกว่าจำนวนหยดของมอนอเมอร์มาก แล้วเกิดการพอลิเมอไรเซชันในไมเซลล์จนได้เป็นอนุภาคพอลิเมอร์โดยหยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เป็นตัวส่งจ่ายมอนอเมอร์ไปยังไมเซลล์ กลไกการสังเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 2.5 ซึ่งสามารถแบ่งช่วงของการสังเคราะห์ออกเป็นทั้งหมด 3 ช่วง [28-29] ดังนี้

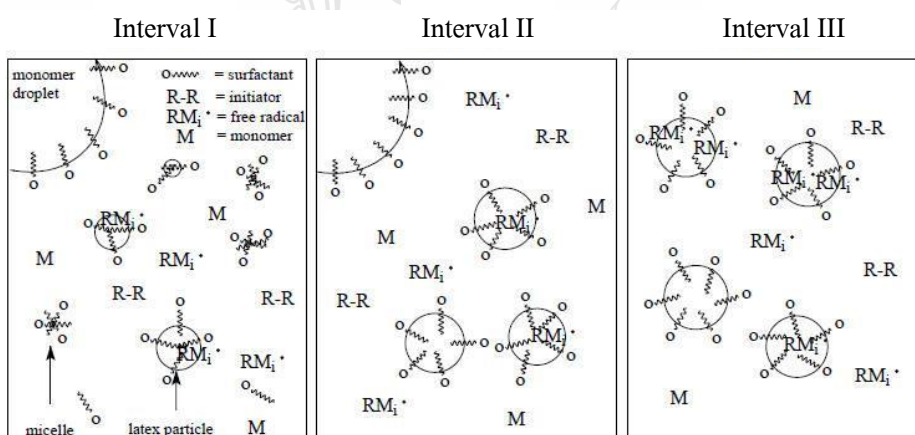


### ช่วงที่ 1 (Interval I)

จำนวนอนุภาคจะเพิ่มขึ้น โดยที่มอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ (radical) จากตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็น โอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ (oligomeric radical) แล้วจึงเข้าไปอยู่ในไมเซลล์กลายเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ การเกิดอนุภาคในช่วงนี้ ในระบบจะประกอบด้วย อนุภาคของไมเซลล์ที่มีมอนอเมอร์ กระจายตัวอยู่ในหยดและหยดมอนอเมอร์ การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นเรื่อยๆ จนกว่าไมเซลล์จะหมด ทำให้อัตราในการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.6

### ช่วงที่ 2 (Interval II)

เป็นช่วงที่จำนวนอนุภาคและความเข้มข้นของมอนอเมอร์คงที่ ซึ่งจะเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันในไมเซลล์ ปริมาณมอนอเมอร์ที่อยู่ภายในไมเซลล์จะถูกใช้ในการต่อสายโซ่ โดยมีมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์แพร่เข้ามาทดแทนมอนอเมอร์ที่ถูกใช้ไป จึงทำให้ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์มีขนาดโตขึ้นเรื่อยๆ ในขณะที่ขนาดของหยดมอนอเมอร์จะเล็กลง จนกระทั่งมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์ถูกใช้หมดไป โดยมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นคงที่



รูปที่ 2.6 แสดงการเกิดอนุภาคในแบบไมเซลล์ทั้ง 3 ช่วงในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [26]

### ช่วงที่ 3 (Interval III)

ในช่วงสุดท้ายนี้จำนวนอนุภาคจะคงที่ โดยที่การพอลิเมอร์ไรเซชันยังคงดำเนินต่อไปในอนุภาคพอลิเมอร์ โดยไม่มีการแพร่ของมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์อีกทำให้ความเข้มข้นของ

มอนอเมอร์ในอนุภาคลดลงไป ดังนั้นอัตราการเกิดพอลิเมอร์เชชันจึงลดลงตามเวลาการพอลิเมอร์เชชันจะดำเนินต่อไปจนกระทั่งมอนอเมอร์ถูกใช้หมดไป (100 % conversion)

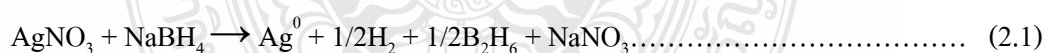
กรณีการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ จะไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวหรือมีน้อยกว่าความเข้มข้นวิกฤตที่จะเกิด ไมเซลล์ เมื่อกระตุ้นปฏิกิริยา (ทางความร้อนหรือทางเคมี) ตัวเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัว เกิดเป็นอนุมูลอิสระ เกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ เมื่อสายโซ่มอนอเมอร์มีความยาวจนไม่สามารถละลายน้ำได้ เรียกว่า ความยาววิกฤต (critical chain length;  $J_{crit}$ ) จะรวมกันโดยใช้ส่วนที่ไม่ชอบน้ำอยู่ภายในและหันส่วนที่ชอบน้ำออกมาภายนอก โดยประจุที่ผิวอนุภาค (จากโครงสร้างของมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยา) จะทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค ในขณะที่มอนอเมอร์บางส่วนจะกระจายตัวอยู่ในอนุภาคและเป็นหยดมอนอเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ อัตราการเกิดพอลิเมอร์เชชันจะค่อยๆลดลงตามปริมาณของมอนอเมอร์ที่ลดลงและจะสิ้นสุดการสังเคราะห์เมื่อ ไม่มีมอนอเมอร์เหลืออยู่ในระบบ

การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคนี้จึงเป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับความสะดวกเป็นอย่างมากถึงแม้จะมีกลไกที่ซับซ้อน แต่เนื่องจากไม่ต้องใช้แรงเสียดสูงในการเตรียมอนุภาคและใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณไม่มาก จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรมได้

### 2.3 อนุภาคนาโนเงิน

นอกจากจะมีการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยการผสมกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มความแข็งแรงแล้ว วัสดุอนินทรีย์ก็เป็นวัสดุอีกชนิดหนึ่ง ที่สามารถเพิ่มความแข็งแรงได้เมื่อนำมาผสมกับยางธรรมชาติ เช่น ผงถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เนื่องจากผงถ่านกัมมันต์มีการเสริมแรงที่ดีในการผสมเข้ากับยางธรรมชาติทำให้ยางธรรมชาติมีความแข็งแรงมากขึ้น [30] นอกจากนี้ยังมีวัสดุอื่นๆที่ใช้ในการผสมอีก เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide;  $TiO_2$ ) [31] ซิลิกอนไดออกไซด์ (silicon dioxide;  $SiO_2$ ) [32] ปัจจุบันมีผู้สนใจเป็นอย่างมากในการปรับปรุงยางธรรมชาติโดยใช้วัสดุอนินทรีย์ที่มีความแข็งแรงสูง [33] และวัสดุอนินทรีย์ที่น่าสนใจตัวหนึ่งคือ อนุภาคนาโนเงิน ซึ่งเงินมีคุณสมบัติเด่น คือ มีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้เป็นอย่างดี ถ้ามีการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงินคาดว่าจะสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติในการประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ได้ เมื่อย้อนไปในอดีตธาตุเงินนั้นได้นำมาใช้งานมาตั้งแต่ยุคอาณาจักรกรีกโบราณ โดยใช้ทำเป็นภาชนะในการเก็บรักษาน้ำ เพื่อให้ปราศจากเชื้อโรคและป้องกันการเกิด

โรคภัยไข้เจ็บ และพบว่าในทวีปยุโรป ก็ได้มีการใช้งานธาตุเงินมาหลายร้อยปีแล้ว โดยการนำเหรียญเงินใส่ลงไปในถังนมทำให้สามารถเก็บรักษานมได้นานขึ้นต่อมาได้มีการศึกษาทดลอง และพบว่าธาตุเงินสามารถฆ่าเชื้อโรคที่เป็นต้นเหตุของอาการเจ็บป่วยได้มากกว่า 650 ชนิด เช่น *Escheirrechia coli* ;*E. Coli* (สาเหตุของโรคท้องร่วงในเด็กเล็ก) *Pseudomonas* (สาเหตุของการติดเชื้อในกระแสเลือด) *Staphylococcus aureus* ;*S.aureus* (สาเหตุของโรคผิวหนังต่างๆ) *Salmonella* (สาเหตุของโรคไข้ไทฟอยด์) [34] เป็นต้น จึงมีการใช้สารละลายเงินหรือเงิน ในการทำลายเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราบางชนิดได้ แต่เนื่องจากเงินเป็นโลหะที่มีราคาแพงและจะถูกออกซิไดซ์จนกลายเป็นสีดำเมื่อทิ้งไว้เป็นเวลานานจึงทำให้เกิดข้อจำกัดในการใช้งาน [35] แต่ธาตุเงินสามารถทำให้มีขนาดเล็กลงได้ในระดับนาโนเมตรเพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวที่จะสัมผัสกับเชื้อโรค และด้วยขนาดที่เล็กมากทำให้ใช้ธาตุเงินเพียงเล็กน้อย ก็สามารถครอบคลุมพื้นที่ และเพิ่มโอกาสในการสัมผัสกับเชื้อโรคได้มากขึ้น ซึ่งเรียกว่าอนุภาคนาโนเงินหรือซิลเวอร์นาโนอนุภาคนาโนเงินสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น การสังเคราะห์ทางเคมี (chemical) ไฟฟ้าเคมี (electrochemical) [36] และทางแสง (photochemical) [37] ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีการรีดิวซ์ทางเคมีมีตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ที่ใช้หลายชนิด แต่ที่นิยมใช้มีอยู่ด้วยกัน 2 ชนิด คือ โซเดียมบอโรไฮไดรด์ (sodium borohydride) และโซเดียมซิเตรท (sodium citrate) การสังเคราะห์โดยวิธีนี้เป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ยุ่งยาก ใช้สารเคมีเพียงไม่กี่ชนิด แต่ขนาดและรูปร่างของอนุภาคจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ความบริสุทธิ์ของสารเคมีและอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้อุณหภูมิของสารละลายและความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรท (silver nitrate) และตัวรีดิวซ์ [38] ในงานวิจัยนี้ จึงได้เลือกใช้วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยวิธีการรีดิวซ์ทางเคมี โดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรท และ โซเดียมบอโรไฮไดรด์ [39] สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำได้สารละลายเงินสีเหลืองโดยปฏิกิริยาในการรีดิวซ์เป็นดังสมการที่ 2.1 [40]



ซึ่งเป็นที่รู้กันดีแล้วว่าเงินมีความสามารถในการฆ่าเชื้อ คือ ไม่เป็นพิษต่อเซลล์ในมนุษย์และสัตว์แต่จะสามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรีย เช่น *E. coli* และ *S. aureas* [32, 41] ในขณะที่ อนุภาคนาโนเงินที่สามารถฆ่าและยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้นั้น พบว่าเมื่อมีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนเงินมากกว่า 75 ส่วนในล้านส่วน ประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียของอนุภาคนาโนเงินจะไม่แตกต่างกันมากนัก โดยประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียของอนุภาคนาโนของเงินขึ้นอยู่กับชนิดของเชื้อแบคทีเรียที่ใช้ทดสอบ [42] โดยกลไกในการฆ่าเชือนั้น พบว่าเงินที่มีประจุบวก

จะกระจายอยู่ตามผนังเซลล์และแทรกเข้าไปภายในเซลล์ของแบคทีเรีย จะเกิดการรวมตัว (condensation) ของดีเอ็นเอภายในเซลล์ ทำให้เงินที่มีประจุบวกจับกับสารที่มีกำมะถันและฟอสฟอรัส เป็นองค์ประกอบ ได้แก่ โปรตีน และดีเอ็นเอ โดยที่เงินที่มีประจุบวกจะทำให้การทำงานของโปรตีน ผิดปกติ ทำให้แบคทีเรียไม่สามารถเพิ่มจำนวนได้ จึงทำให้แบคทีเรียตายในที่สุด [43] เมื่อทำให้เงินมีขนาดเล็กลงในระดับนาโนเมตรทำให้เงินมีการนำไปใช้ในงานที่หลากหลาย เช่น การเคลือบอนุภาคนาโนเงินลงบนเส้นใย [44] มีการนำอนุภาคนาโนเงินไปผสมกับสารต่างๆมากมายหลายชนิดเช่น การนำไปผสมกับพอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid) [45] การบรรจุเงินไว้ในไฟเบอร์ (fibers) พบว่ามีคุณสมบัติในการต้านเชื้อที่ดี [46] และยังมีการศึกษาการต้านเชื้อโดยใช้พอลิเมอร์ที่แตกต่างกันเช่น พอลิไวนิล ไพโรลิโดน (poly vinyl pyrrolidone) [47] พอลิไวนิล แอลกอฮอล์ (poly vinyl alcohol) [48] พบว่าสามารถต้านทานเชื้อได้เช่นเดียวกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ตามที่กล่าวมาข้างต้น ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ได้ อีกทั้งยังสามารถผสมกับพอลิเมอร์ที่มาจากธรรมชาติได้ด้วย เนื่องจากเป็นสารชีวภาพและส่วนใหญ่ไม่เป็นพิษ ซึ่งมีผลกระทบต่ออนุภาคนาโนเงินน้อย อย่างเช่น ไคโตซาน (chitosan) [49] แป้ง (starch) [50] เซลลูโลส (cellulose) [51] และ ยางธรรมชาติ [52] ในงานวิจัยนี้จึงคาดว่าจะนำอนุภาคนาโนเงินซึ่งมีคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อมาผสมกับยางธรรมชาติ โดยผลที่ได้้นอกจากจะเพิ่มความแข็งแรงให้กับยางธรรมชาติแล้วยังทำให้ยางธรรมชาติมีคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อได้ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตถุงมือเพื่อใช้ในทางการแพทย์ได้

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

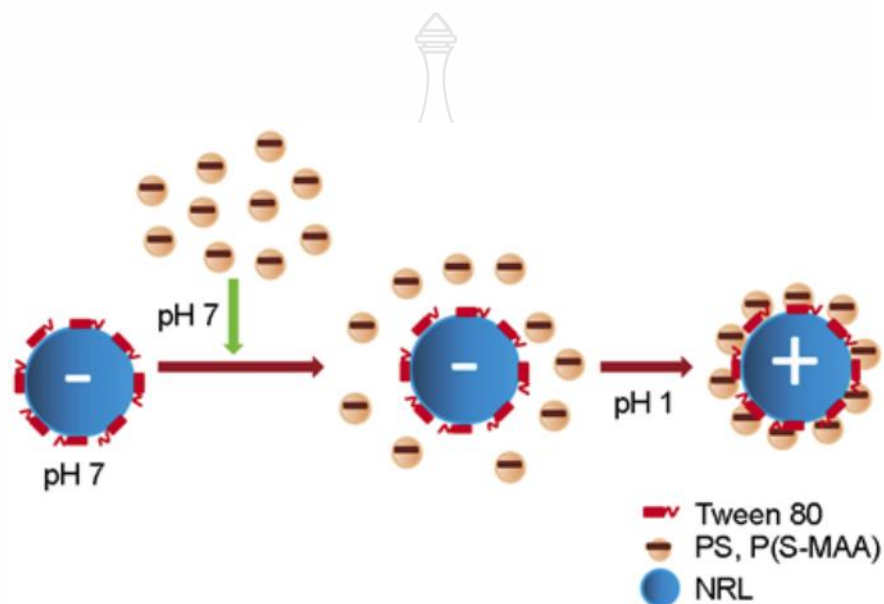
ลักษณะเด่นของยางธรรมชาติ คือ มีความยืดหยุ่นสูง หากมีแรงภายนอกที่มากระทำต่ออย่างก็จะสามารถกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิมหรือใกล้เคียงอย่างรวดเร็ว ยางธรรมชาติยังมีสมบัติพิเศษด้านความเหนียวติดกันซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิต ผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบ (assemble) ชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางรถยนต์ เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติก็มีขีดจำกัดด้านการใช้งาน เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำ และลักษณะทางกายภาพที่ไม่เสถียรขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ [53] โดยจะมีลักษณะอ่อนนุ่มและเหนียวเหนอะหนะเมื่อร้อน และจะแข็งเปราะเมื่ออุณหภูมิต่ำ ด้วยข้อจำกัดดังกล่าวจึงทำให้ไม่สามารถนำไปใช้ในงานที่หลากหลายได้ จึงได้มีการปรับปรุงคุณสมบัติของยางธรรมชาติโดยการผสมยางกับสารเคมีและวัสดุต่างๆ เช่น กำมะถัน ผงเขม่าดำ และ

สารตัวเร่งต่างๆ เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติด้วยการผสมกับ พอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความแข็งแรง ซึ่งเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับคามสนใจเป็นอย่างมาก แต่เนื่องจากพอลิเมอร์และยางธรรมชาติ มีความแตกต่างกันมากในทางเคมี ทำให้มีค่าการละลายเข้ากันได้น้อย ดังนั้นการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ (ชนิดเดียวกับพอลิเมอร์ที่นำมาผสม) บนยางธรรมชาติ [54-62] เพื่อใช้เป็นตัวประสานในการผสมยางธรรมชาติ กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติ โดยการผสมกับแป้งโดยนำเม็ดแป้งมาผสมกับพลาสติกไซเซออร์ เช่น น้ำ กลีเซอรอล [63] และให้ความร้อนและความดัน เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับยางธรรมชาติ [64] แต่ก็ยังเกิดปัญหาเรื่องการแยกวัฏภาคระหว่างแป้งกับยางธรรมชาติ นอกจากนี้ ยางธรรมชาติเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ยาก จึงต้องผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลก่อน การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้โอโซน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น [65] อย่างไรก็ตามวิธีเหล่านี้ก็ยังไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของยางธรรมชาติได้เท่าที่ควร นอกจากนี้ยังมีการเสริมแรงยางธรรมชาติด้วยการเติมอนุภาคอนินทรีย์ระดับนาโนเมตรลงในยางธรรมชาติ เช่น ซิลิกา (silica) ซึ่งซิลิกาเป็นสารเสริมแรงชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง โดยซิลิกาจะช่วยปรับปรุงให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการสึกหรอของยางดีขึ้น [66] โดยทั่วไปซิลิกาสามารถเตรียมได้จากการตกตะกอนของสารละลายโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) หรือได้จากแหล่งธรรมชาติ เช่น แกลบ (rice husk) [67] และเถ้าลอย (fly ash) [68] ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพของยางได้เป็นอย่างดี ทั้งความคงทนต่อตัวทำละลายและสมบัติเชิงกล ลวดนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ (silicon carbide nanowires) เป็นอนุภาคนาโนอีกชนิดหนึ่งที่ใช้ในการปรับปรุงยางธรรมชาติโดยการผสมลวดนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ และ ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes) ที่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันกับยางธรรมชาติ (FMWNTs/NR) แล้วระเหยตัวทำละลายออกไป พบว่าท่อนาโนคาร์บอนและลวดนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์กระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันกับยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นการเพิ่มสมบัติทางกล ทางไฟฟ้าและเสถียรภาพทางความร้อนให้แก่ยางธรรมชาติได้ [69] นอกจากนี้ ยังมีการเสริมแรงยางธรรมชาติด้วยการเติมอนุภาคระดับนาโนเมตรลงในยางธรรมชาติ เช่น วัสดุเคลย์ (clay materials) [3, 70] และ ไคติน (chitin) [4, 71] ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพของยางได้เป็นอย่างดี ทั้งความคงทนต่อตัวทำละลายและสมบัติเชิงกล การเสริมแรงของยางธรรมชาติจะมีประสิทธิภาพสูงขึ้นอีกด้วย การเติมอนุภาคระดับนาโนเมตรที่มีขนาดใกล้เคียงกันของซิลิกาที่

ล้อมรอบด้วยสายโซ่พอลิไดอัลลิไคเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (polydiallyl dimethylammonium chloride) ที่มีประจุบวกในสถานะที่มีค่าพีเอชที่เหมาะสมซึ่งจะจับกับประจุลบของโปรตีนในยางธรรมชาติ [72, 73] ด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต Okubo และคณะฯ ได้เสนอเทคนิคการผสมพอลิเมอร์ในระบบอิมัลชันเพื่อเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิต เรียกว่า เทคนิค สเต็ปไวส์ เฮเทอโรโคอกูเลชัน (stepwise heterocoagulation technique) [74, 75] โดยการผสมจะอาศัยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต จากประจุที่ตรงข้ามกันที่อยู่บนผิวของอนุภาคทั้งสองชนิด และจะอาศัยการปรับสภาพพีเอช ของสารละลายในการที่จะทำให้ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์แสดงประจุ การผสมพอลิเมอร์ด้วยวิธีนี้จะช่วยลดการใช้สารอินทรีย์ วิธีดังกล่าวนี้ได้มีการนำไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติผสมกับอนุภาคพอลิคลอโรพรีน (polychloroprene) [76] และผสมกับอนุภาคกับซัลเฟอร์-พรีวัลคาไนซ์ สกิม (sulphur prevulcanised skim; SPVS) [77] การที่จะประสบความสำเร็จในการเตรียมวัสดุคอมพอสิตด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตของวัสดุสองชนิด ปัจจัยที่สำคัญ คือ พีเอช ดังจะเห็นได้จากการเคลือบไททานิล ซัลเฟต (titanyl sulfate) ลงบนผิวของอนุภาคของซิลิกา ซึ่งเทคนิคเฮเทอโรโคอกูเลชัน เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจ และเป็นเทคนิคที่ง่าย โดยอนุภาคที่จะนำมาผสมจะต้องมีขนาดที่แตกต่างกันและมีประจุที่ตรงข้ามกัน ซึ่งอาจทำได้โดยการปรับพีเอช หรือเติมสารที่มีประจุเคลือบผิวของอนุภาค จากนั้นเมื่อนำมาผสมกัน อนุภาคทั้งสองจะเกาะกัน โดยอาศัยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล เช่น พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) แรงแวนเดอวาล์ว (van der waals forces) หรือแรงไฟฟ้าสถิต โดยงานวิจัยก่อนหน้านี้ ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติ กับอนุภาคนาโนพอลิสไตรีน (polystyrene; PS) และอนุภาคนาโนพอลิสไตรีนโคเมทาคริลิก แอซิด (polystyrene-co-methacrylic acid; P(S-MMA)) โดยที่อนุภาคนาโนทั้งสองมีประจุที่ผิวเป็นลบที่มาจากตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ (potassium persulfate; KPS) และได้มีการปรับประจุที่ผิวของยางธรรมชาติให้เป็นบวก [17] ดังรูปที่ 2.7 โดยขั้นแรกทำการปรับประจุที่ผิวของยางธรรมชาติให้มีค่าเป็นลบ (จากการปรับพีเอช เท่ากับ 7 ด้วย 0.3 M HCL) จากนั้น ค่อยๆเติมอนุภาค PS หรือ P(S-MMA) ที่มีประจุลบที่ผิว (มาจากโครงสร้างของมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยา) ที่ปรับพีเอช เท่ากับ 7 แล้วเหมือนกัน หลังจากนั้นทำการปรับพีเอช ของยางให้มีค่าประจุที่ผิวเป็นบวกเพื่อที่จะทำให้อนุภาคทั้งสองเกาะติดกัน แต่เนื่องจากการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติที่ผสมกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีประจุลบบนผิวนั้น พบว่าช่วงประจุที่มีค่าเป็นบวกของยางธรรมชาติที่ใช้แคบซึ่งอาจทำให้อนุภาคนาโนคอมพอสิตที่



ได้ไม่เสถียร ดังนั้น จึงสนใจที่จะทำการเปลี่ยนพอลิเมอร์เป็นอนุภาคพอลิเมอร์ชนิดที่มีประจุบวก โดยทำให้อนุภาคของยางธรรมชาติมีประจุที่ผิวเป็นลบ



รูปที่ 2.7 แสดงการผสมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์กับยางธรรมชาติ [17]

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

##### 3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. สไตรีน (styrene; S)	Reagent Plus 99 %	Aldrich
2. เมทาคีโรลิลออกซี เอทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (methacryloyl oxyethyl trimethyl ammonium chloride; QDM)	Technical grade 80%	Aldrich
3. 2, 2 อะโซบิส (2-เมทิลโพรพิโอนามิดีน) ไดไฮโดรคลอไรด์ (2, 2-azobis (2-methylpropionamide) dihydrochloride; AIBA)	Technical grade 80%	Wako
4. ยางธรรมชาติ (natural rubber; NR) (60% dry rubber content)	Commercial grade	Thai rubber latex
5. พอลิออกซี เอทิล แอนซอบิแทน โมโนโอเลเอท (Polyoxy ethyl enesorbitan monooleate; Tween80)	Commercial grade	Fluka
6. กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid; HCl)	Analytical Reagent	Ajax finechem

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH)	Analytical Reagent	BDH
8. เฮกซะเดคซิล ไตรเมทิล แอมโมเนียมโบรไมด์ (hexadecyl trimethyl ammonium bromide; CTAB)	Assay 98%	Fluka
9. โซเดียมบอโรไฮไดรด์ (sodium borohydride; NaBH <sub>4</sub> )	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
10. ซิลเวอร์ไนเตรท (silver nitrate; AgNO <sub>3</sub> )	Analytical Reagent	Poch sa

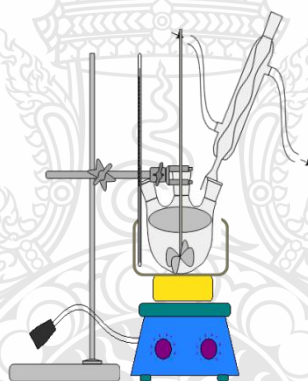
### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. ชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์	-	-
2. ชุดใบพัดปั่น	RW 20 digital	IKA
3. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
4. เครื่องหล่อเย็น (cooling bath)	-	Boss tech
5. เครื่องวัดพีเอช (pH meter)	C831	Consort

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
6. เครื่องวัดขนาดอนุภาค (particle size analyzer)	Delsa nano C	Beckman
7. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM)	JSM-6340F	JEOL

### 3.2 การทดลอง

#### 3.2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์



#### รูปที่ 3.1 ชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (P(S-QDM)) โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน มีวิธีการคือ ทำการชั่งส่วนผสมตามตารางที่ 3.1 จากนั้นนำมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดคือ สไตรีน และเมทาครีโลอิลออกซี เอทิล ไตร เมทิล แอม โมเนียม คลอไรด์ และน้ำกลั่นที่มี Tween80 ละลายอยู่ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว เติลงในชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์ ที่แช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นปั่นด้วยอัตราเร็ว 200 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 30 นาทีภายใต้สภาวะของแก๊สไนโตรเจน (N<sub>2</sub>) เติม 2, 2 อะไซ

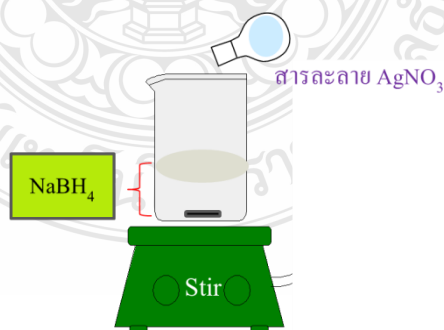
บิส (2-เมทิลโทพิโอนามิดีน)ไดไฮโดรคลอไรด์ ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยละลายในน้ำกลั่นเล็กน้อย และเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนต่ออีกประมาณ 15 นาที ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 8 ชั่วโมง เมื่อทำการสังเคราะห์ครบ 8 ชั่วโมงแล้วนำอิมัลชันที่ได้เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อนำไปวิเคราะห์และใช้ในการทดลองต่อไป

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิสไตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี)เอทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์

สารเคมี	ปริมาณที่ใช้ (g)
S	13.50
QDM	1.50
AIBA (0.4%wt)	0.06
Tween80	1.00
Distilled water	134.00

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการทดลอง : อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส  
เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 8 ชั่วโมง  
อัตราเร็วในการปั่น 200 รอบต่อนาที

### 3.2.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน



รูปที่ 3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมได้โดยใช้วิธีการรีดิวซ์ทางเคมี โดยใช้ 0.1 มิลลิโมลาร์ ของซิลเวอร์ไนเตรทและ 0.1 มิลลิโมลาร์ ของโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงดังสมการที่ 2.1 โดยทำการเทสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทลงในสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่เย็น อย่างรวดเร็ว ทำการปั่นสารละลายเป็นเวลา 2 นาที หลังจากนั้นจะได้มีลชันของนาโนเงินที่มีสีเหลืองอ่อน เก็บสารละลายที่เตรียมได้ไว้ที่อุณหภูมิ 3-5 องศาเซลเซียสเพื่อนำไปวิเคราะห์และใช้ในการทดลองต่อไป

### 3.2.3 วิธีการเตรียมยางธรรมชาติกับ Tween 80 (NR-Tween80; Tween80 6 %wt of NR)

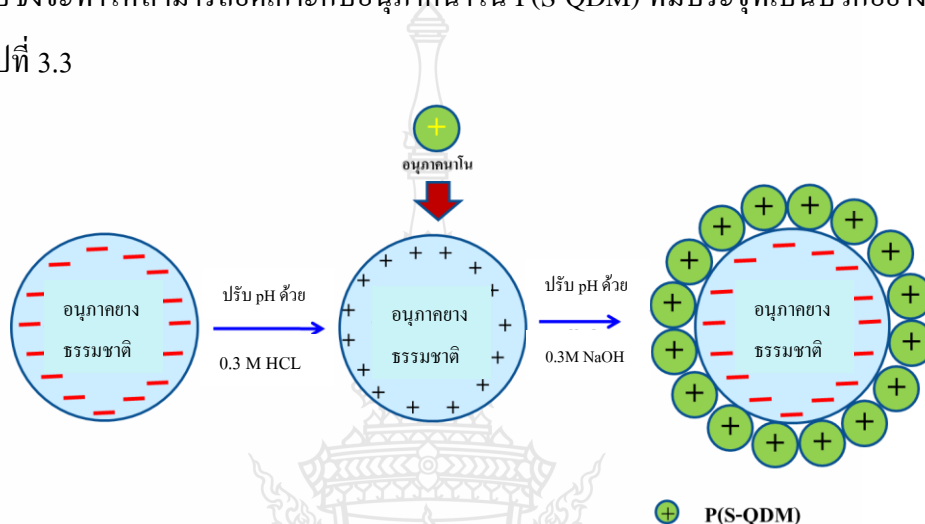
การเติมสารลดแรงตึงผิวหรือ Tween80 ลงในยางธรรมชาติเป็นการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคของยางธรรมชาติเนื่องจากที่ผิวของอนุภาคของยางธรรมชาติมีโปรตีนอยู่ที่ผิว การเกาะกันของอนุภาคจึงขึ้นอยู่กับพีเอช เช่น ถ้ามีการเติมกรดลงไปใต้น้ำยางธรรมชาติจะทำให้ยางจับกันเป็นก้อน ดังนั้น การเติมสารลดแรงตึงผิวจึงเป็นการช่วยให้อนุภาคของยางธรรมชาติมีความเสถียรมากขึ้น โดยมีวิธีการเตรียมดังนี้ โดยทำการตวงน้ำกลั่นมา 100 มิลลิลิตร แบ่งเป็น 2 ส่วน ๆ ละ 50 มิลลิลิตร สารละลายส่วนที่ 1 ผสมกับยางธรรมชาติ 20 มิลลิลิตร และส่วนที่ 2 ละลายกับ Tween80 0.72 กรัม จากนั้นเทสารละลาย Tween80 ลงในยางธรรมชาติ ที่ผสมน้ำกลั่น ปั่นทิ้งไว้ 1 คืน จะได้ยางธรรมชาติที่หุ้มด้วย Tween80 (NR-Tween80) ที่จะนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

### 3.2.4 การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิไทริน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไทรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ที่เตรียมได้

การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) สามารถเตรียมได้โดยใช้เทคนิค เซทเทอโรโคแอกูเลชันโดยอาศัยความแตกต่างระหว่างประจุของอนุภาคทั้งสองทำให้อนุภาคที่มีประจุต่างกันนั้นสามารถยึดติดกันได้ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต โดยมีวิธีการดังนี้

ส่วนแรกนำ NR-Tween80 10 มิลลิลิตรที่มีพีเอชประมาณ 10 ทำการปรับพีเอชให้เท่ากับ 2 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.3 โมลาร์ เพื่อให้ยางธรรมชาติมีประจุที่ผิวเป็นบวก ส่วนที่สอง นำอนุภาคนาโน P(S-QDM) ประมาณ 3.60 มิลลิลิตร (ที่คำนวณจาก  $N_{max}$  ดังสมการที่ 3.1 วัดพีเอชได้ค่าประมาณ 3.85) ทำการปรับพีเอช ให้เท่ากับ 2 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.3 โมลาร์ จากนั้น

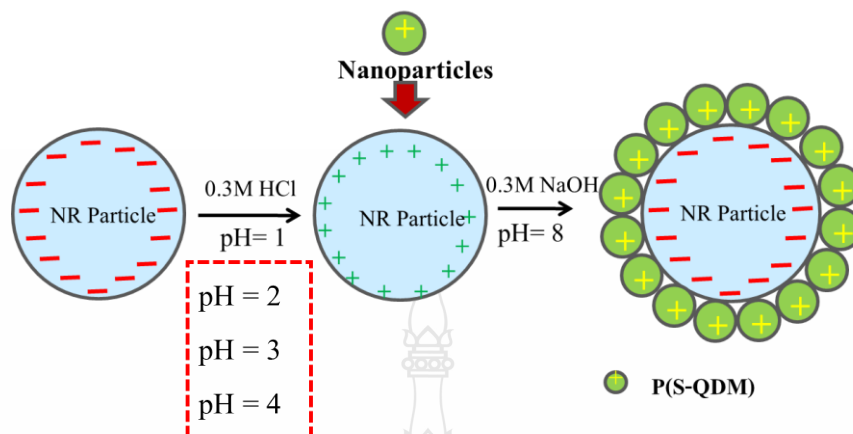
ค่อย ๆ หยดอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่มีพีเอชเท่ากับ 2 ลงใน NR-Tween 80 ที่มีพีเอชเท่ากับ 2 เช่นกัน เพื่อป้องกันการจับกันอย่างไม่เป็นระเบียบ หลังจากนั้นทำการปรับพีเอชของทั้งระบบให้เท่ากับ 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.3 โมลาร์ จะทำให้ประจุที่ผิวของอนุภาคยางธรรมชาติ มีค่าเป็นลบซึ่งจะทำให้สามารถยึดเกาะกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่มีประจุที่เป็นบวกอย่างซ้ำๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโน P(S-QDM)

3.2.4.1 การศึกษาผลของพีเอชที่เหมาะสมของยางธรรมชาติที่แสดงประจุลบก่อนที่จะผสมกับอนุภาคนาโน P(S-QDM)

เนื่องจากประจุที่ผิวของยางธรรมชาติจะเปลี่ยนแปลงตามพีเอช ดังรูปที่ 3.6 โดยการทดลองนี้ต้องการให้ประจุที่ผิวของยางธรรมชาติเป็นบวกในขั้นตอนการผสมกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) และพบว่าช่วงที่พีเอชจะแสดงประจุบวกมีตั้งแต่ 0 ถึง 4 จึงได้ทำการศึกษาพีเอชที่เหมาะสมเพื่อลดปริมาณกรดที่เติมลงไป โดยมีขั้นตอนการทดลองเหมือนกับการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) ในข้อ 3.2.4 หลังจากนำ NR-Tween80 ไปวัดพีเอชแล้ว จะทำการปรับพีเอชของยางธรรมชาติให้เท่ากับ 1, 2, 3 และ 4 ตามลำดับ ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.3 โมลาร์ เพื่อให้ประจุที่ผิวของยางธรรมชาติเป็นบวก ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 การศึกษาพีเอชที่เหมาะสมของยางธรรมชาติที่แสดงประจุลบก่อนที่จะผสมกับอนุภาคนาโน P(S-QDM)

3.2.4.2 การศึกษาผลของปริมาณ P(S-QDM) ที่เหมาะสมในการผสมกับยางธรรมชาติ

$N_{max}$  คือ จำนวนของอนุภาคนาโนขนาดเล็กที่สุดที่ล้อมรอบอนุภาคนาโนใหญ่ 1 อนุภาค โดยมีสูตรการคำนวณ คือ

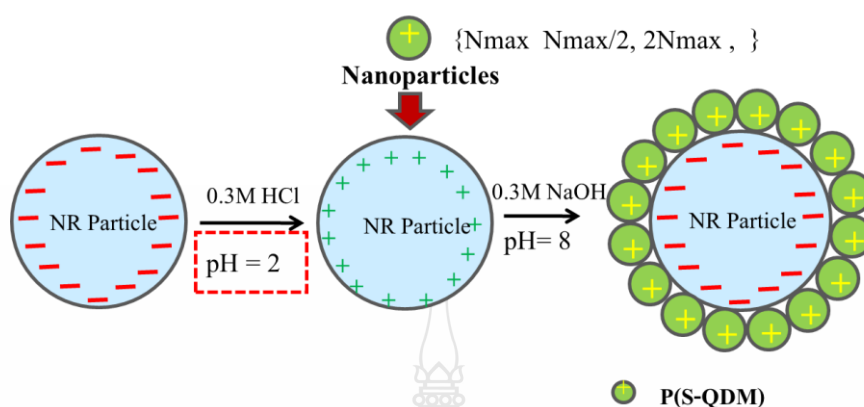
$$N_{max} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{(R_c + R_s)^2}{R_c} \right) \dots\dots\dots (3.1)$$

เมื่อ  $R_c$  = รัศมีของอนุภาคที่เป็นแกน (ขนาดใหญ่)

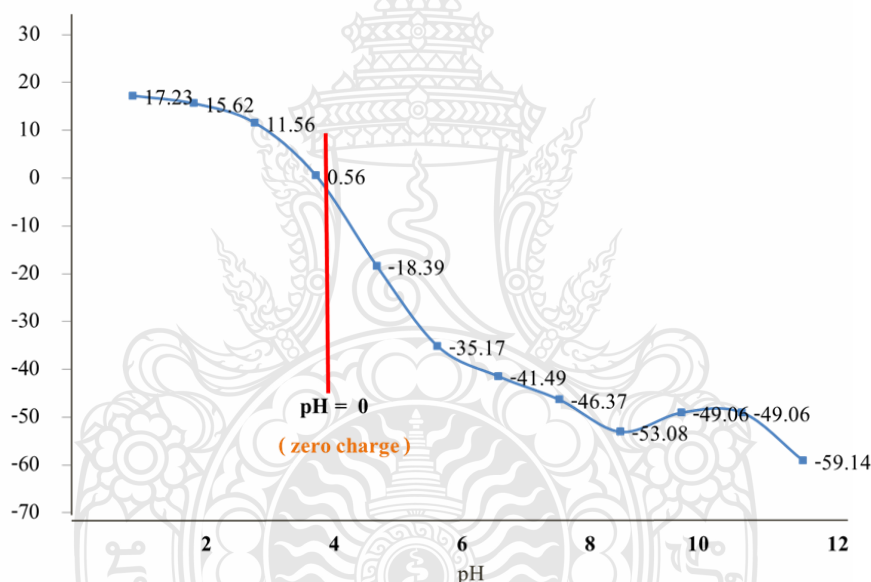
$R_s$  = รัศมีของอนุภาคที่เป็นเปลือก (ขนาดเล็ก)

โดยมีขั้นตอนการทดลองเหมือนกับการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) ในข้อ 3.2.4 โดยใช้อนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่คำนวณจากสมการ 3.1 ในปริมาณ  $N_{max}/2$ ,  $N_{max}$  และ  $2N_{max}$  ดังรูปที่ 3.5





รูปที่ 3.5 การศึกษา  $N_{max}$  ที่เหมาะสมในการผสมระหว่างยางธรรมชาติที่มีประจุลบกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่มีประจุบวกที่ผิว

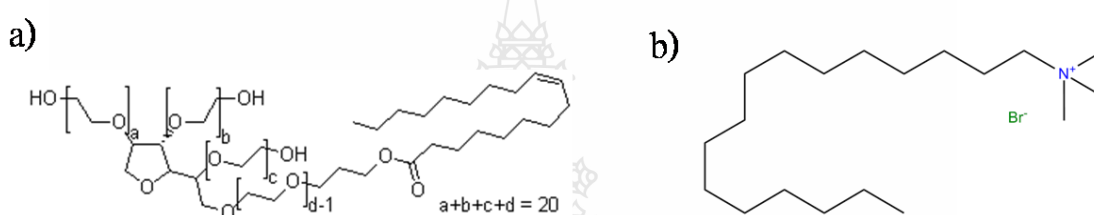


รูปที่ 3.6 ค่าความเป็นประจุที่ผิวของยางธรรมชาติที่พีเอชต่างๆ

### 3.2.5 การผสมอนุภาคนาโนยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงินในระบบคอลลอยด์

การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงินต้องทำการปรับประจุบนผิวของอนุภาคนาโนเงินให้มีความเหมาะสมก่อนที่จะนำไปเตรียมโดยใช้เทคนิค เฮทเทอโร โคแอกูเลชัน โดยอาศัยความแตกต่างระหว่างประจุของอนุภาคทั้งสอง ทำให้อนุภาคที่มีประจุต่างกัมนั้นสามารถยึดติดกันได้ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต ซึ่งเริ่มต้นอนุภาคนาโนเงินจะมีค่าประจุที่ผิวเป็นลบจึงได้ใช้สารลดแรงตึงผิวในการปรับประจุ โดยมีวิธีการดังนี้

ส่วนแรกทำการเติม 1% ของ Tween 80 ลงในอิมัลชันของอนุภาคนาโนเงิน จากนั้นนำอิมัลชันของนาโนเงินที่มี 1% ของ Tween 80 กระจายตัวอยู่ไปทำการเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน ด้วยอัตราเหวี่ยง 20,000 รอบต่อนาที นำตะกอนที่ได้ มากระจายตัวในน้ำ หลังจากนั้นเติม 1% ของ CTAB ลงในอิมัลชันของอนุภาคนาโนเงินที่มี Tween 80 ล้อมรอบที่ผิวของอนุภาค จากนั้นทำการเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน ด้วยอัตราเหวี่ยง 20,000 รอบต่อนาที จะได้ตะกอนของอนุภาคนาโนเงินที่หุ้มด้วย Tween 80 และ CTAB ที่จะใช้ผสมกับยางธรรมชาติต่อไป



**รูปที่ 3.7** แสดงสูตรโครงสร้างของ (a) Tween80 และ(b) เฮกซะเดคซิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม โบรไมด์ (CTAB)

ส่วนที่สอง นำ NR-Tween80 5 มิลลิกรัมซึ่งมีพีเอชประมาณ 10 ทำการปรับพีเอชให้เท่ากับ 2 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.3 โมลาร์ เพื่อให้ยางธรรมชาติมีประจุที่ผิวเป็นบวก จากนั้นนำตะกอนของอนุภาคนาโนเงินที่มี Tween 80 และ CTAB ล้อมรอบที่ผิวของอนุภาคที่เตรียมไว้ในส่วนแรก ประมาณ 0.0217 กรัม ( $N_{\max} / 35$ ) ปรับพีเอชให้เท่ากับ 2 ด้วยด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.3 โมลาร์ ค่อย ๆ หยดตะกอนของอนุภาคนาโนเงินที่มี Tween 80 และ CTAB ล้อมรอบที่ผิวของอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในน้ำที่มีพีเอชเท่ากับ 2 ลงใน NR-Tween 80 ที่มีพีเอชเท่ากับ 2 เช่นกันเพื่อป้องกันการจับกันอย่างไม่เป็นระเบียบ หลังจากนั้น ทำการปรับพีเอชของทั้งระบบให้เท่ากับ 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.3 โมลาร์ จะทำให้ประจุที่ผิวของอนุภาคยางธรรมชาติเป็นลบซึ่งจะสามารถยึดเกาะกับอนุภาคนาโนของเงินที่มีประจุที่เป็นบวกอย่างซ้ำๆ

### 3.2.6 การเตรียมแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติและยางผสม

ในการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติการต้านทานเชื้อแบคทีเรียของพอลิเมอร์คอมพอลิท์ที่ได้ จะทำการเตรียมยางธรรมชาติในรูปของแผ่นฟิล์ม โดยมีขั้นตอนดังนี้

เตรียมแม่พิมพ์สำหรับขึ้นแผ่นฟิล์มขนาด  $14 \times 18 \times 10$  เซนติเมตร (ก  $\times$  ย  $\times$  ล) ขนาดของแผ่นฟิล์มที่ต้องการคือ  $14 \times 18 \times 0.30$  เซนติเมตร จะต้องใช้ NR 76 กรัม ในกรณีของยางธรรมชาติ ต้องใช้ NR 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมา 127 มิลลิลิตร แล้วเทลงในแม่พิมพ์ จากนั้นทิ้งให้แห้งในตู้ดูดควัน ในกรณีของ NR-Tween80/P(S-QDM) ที่  $N_{max}/2$   $N_{max}$  และ  $2N_{max}$  ใช้ปริมาณตามที่คำนวณได้ตามแม่พิมพ์ ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อแยกชั้นน้ำกับชั้นของเนื้อยาง จากนั้นนำชั้นของสารละลายเนื้อยางที่ได้เทลงในแม่พิมพ์และทิ้งให้แห้งในตู้ดูดควัน ส่วนในกรณีของ NR-Tween80/อนุภาคนาโนเงินทำการเตรียมแผ่นฟิล์มเหมือนกับ NR-Tween80/P(S-QDM)

### 3.2.7 การทดสอบประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย ด้วยวิธี modified by pour plate method (AATCC 147)

#### 3.2.7.1 การเตรียมตัวอย่าง

ตัดแผ่นฟิล์ม NR-Tween80/อนุภาคนาโนเงิน และแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติ ให้เป็นรูปทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 เซนติเมตร ทดสอบจำนวน 3 ซ้ำ ทำการฆ่าเชื้อแผ่นฟิล์มด้วยหลอดยูวี (UV lamp) ภายในตู้ปลอดเชื้อ เป็นระยะเวลาด้านละ 15 นาที

#### 3.2.7.2 การทดสอบ

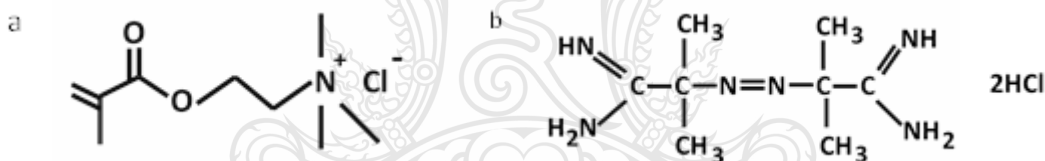
เชื้อแบคทีเรียที่ใช้ในการทดสอบคือ *S. aureus* และ *E. coli* ซึ่งมีขั้นตอน คือ บ่มเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียโดยใช้อาหารเลี้ยงเชื้อ Nutrient Broth และ Nutrient Agar จากนั้นนำเชื้อแบคทีเรียใส่ลงใน plate ตั้งทิ้งไว้จนแข็งตัว แล้ววางแผ่นฟิล์ม NR-Tween80/อนุภาคนาโนเงินจำนวน 3 ซ้ำ เทียบกับแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติ ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ  $35 \pm 2$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา  $24 \pm 1$  ชั่วโมง จากนั้นตรวจวัดโซนการยับยั้ง (inhibition zone)

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

#### 4.1 การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิस्टาไทริน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

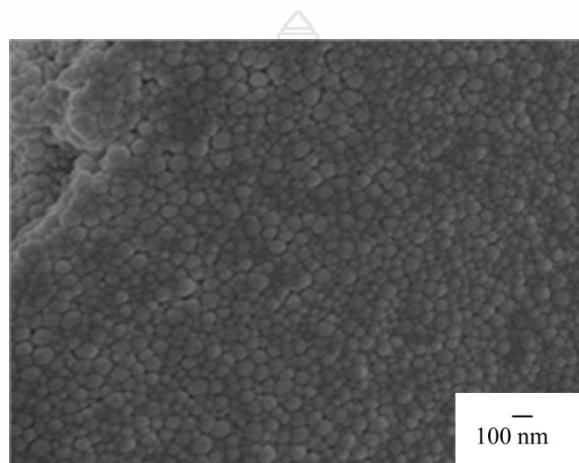
ในการทดลองนี้เป็นการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิस्टาไทริน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ (P(S-QDM)) ให้มีประจุบวกกระจายอยู่บนผิวอนุภาคโดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยในกรณีที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิวจะมีประจุบวกที่มาจากทั้งมอนอเมอร์ (รูป 4.1 a) 2-(เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ (QDM) และตัวเริ่มปฏิกิริยา (รูป 4.1 b) 2, 2 อะโซบิส (2-เมทิลโพรพิโอนามิดีน) ไดไฮโดรคลอไรด์ (AIBA) เป็นตัวป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์



รูปที่ 4.1 แสดงสูตรโครงสร้างของ (a) 2-(เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ (QDM) และ (b) 2, 2 อะโซบิส (2-เมทิลโพรพิโอนามิดีน) ไดไฮโดรคลอไรด์

ในกรณีที่ใส่สารลดแรงตึงผิวจะเลือกใช้สารลดแรงตึงผิว Tween80 ในการสังเคราะห์อนุภาคที่เตรียมได้จะมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับแบบที่ไม่มีใส่สารลดแรงตึงผิว จากการเตรียมอนุภาคนาโน P(S-QDM) พบว่ามีเปอร์เซ็นต์ในการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% conversion) เท่ากับ 100 แสดงว่าทั้งสองวิธีสามารถเกิดพอลิเมอร์ได้อย่างสมบูรณ์ และเมื่อนำไปตรวจหาลักษณะและรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้โดยเทคนิค SEM (รูปที่ 4.2) จะเห็นได้ว่าอนุภาค P(S-QDM) ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยขนาดของอนุภาคจะอยู่ในระดับนาโนเมตร และเมื่อนำอนุภาคนาโน P(S-

QDM) ไปวัดขนาดโดยใช้เทคนิค DLS และค่าความเป็นประจุที่ผิวโดยเทคนิค zeta potential ขนาดของอนุภาค และค่าความเป็นประจุที่ได้ แสดงดังตารางที่ 4.1



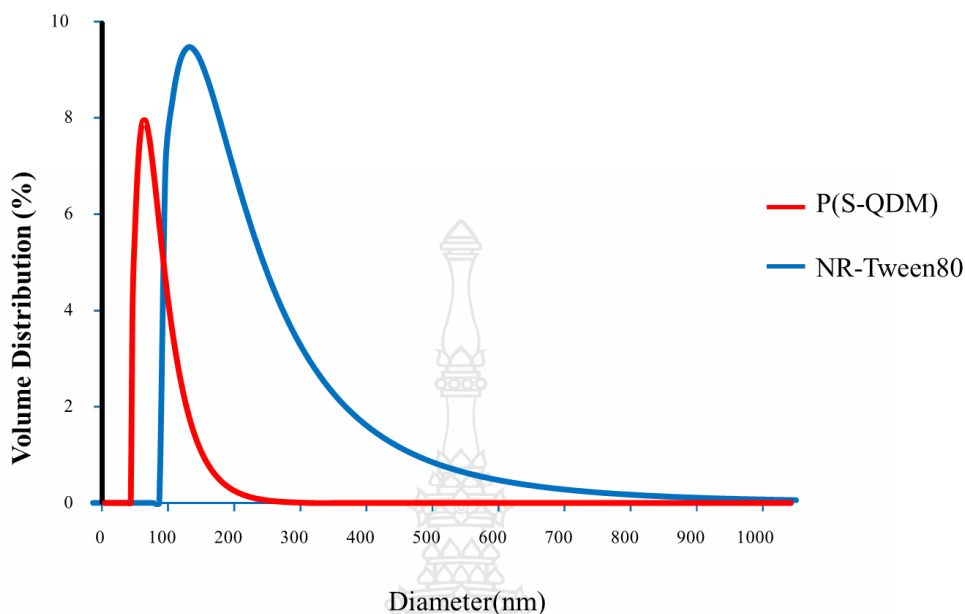
รูปที่ 4.2 SEM micrograph ของอนุภาคนาโน P(S-QDM)

อนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่ไม่มีการเติมสารลดแรงดึงผิวลงไปมีขนาดอนุภาคใหญ่ (96.87 นาโนเมตร) กว่า การสังเคราะห์อนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่มีการเติมสารลดแรงดึงผิว (75.80 นาโนเมตร) เพราะว่าในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันจะมีกลไกในการเกิดอนุภาคได้สองแบบ ซึ่งในกรณีที่ไม่เติมสารลดแรงดึงผิวกลไกในการเกิดอนุภาคจะเป็นแบบเอกพันธ์คือ สายโซ่โคพอลิเมอร์ของ S และ QDM ที่เกิดในวัฏภาคของน้ำจนมีความยาวจนถึงจุดวิกฤต ( $J_{crit}$ ) ที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ จะรวมกันเกิดเป็นอนุภาคโดยใช้ส่วนที่ไม่ชอบน้ำอยู่ภายในและหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอก หลังจากนั้นจะเกิดพอลิเมอไรเซชันในนั้นจนสิ้นสุดการสังเคราะห์ (มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์หมด) โดยในระหว่างนั้นมอนอเมอร์บางส่วนจะแพร่เข้าไปอยู่ในอนุภาค เพื่อให้เกิดการพอลิเมอไรเซชันได้ ในขณะที่มอนอเมอร์ส่วนใหญ่จะเป็นหยดมอนอเมอร์ทำหน้าที่คอยสนับสนุนการพอลิเมอไรเซชันด้วยการเคลื่อนที่เข้าไปในอนุภาคแทนที่มอนอเมอร์ที่ถูกเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์เพื่อทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในนั้นคงที่ ขนาดอนุภาคจะค่อยๆ ใหญ่ขึ้นจนสิ้นสุดกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคที่เกิดขึ้นจะสามารถแขวนลอยอยู่ในน้ำได้โดยอาศัยหมู่ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม ( $NH_4^+$ ) และหมู่อะมิโนที่มาจาก QDM และ AIBA ตามลำดับป้องกันการรวมตัวของอนุภาค ส่วนในกรณีที่มีการ

เติมสารลดแรงตึงผิว กลไกในการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดแบบไมเซลล์าร์ เมื่อทำการเติมสารลดแรงตึงผิว Tween80 ที่มีความเข้มข้นสูงกว่าความเข้มข้นวิกฤตที่จะเกิดไมเซลล์ได้ (CMC) ลงไปในวัฏภาคที่เป็นน้ำโดยที่มอนอเมอร์บางส่วนเป็นหยดมอนอเมอร์บางส่วนจะละลายอยู่ในน้ำ สายโซ่ของโคพอลิเมอร์ของ S และ QDM ที่เริ่มเกิดในน้ำจะมีการเพิ่มจำนวนมอนอเมอร์ในสายโซ่พอลิเมอร์ขึ้นเรื่อยๆ จนสายโซ่มีความไม่มีความไม่ขี้มากพอ สายโซ่จึงเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ในไมเซลล์ เนื่องจากจำนวนหยดของไมเซลล์มีมากกว่าจำนวนหยดของมอนอเมอร์อย่างมาก และจะเกิดการพอลิเมอไรเซชันภายในไมเซลล์ต่อไปจนได้เป็นอนุภาคนาโน P(S-QDM) จากการเติมสารลดแรงตึงผิวเข้าไปนี้ทำให้อนุภาคพอลิเมอร์มีขนาดเล็กลงแต่พบว่าค่าความเป็นประจุที่ผิวลดลง (52.10 มิลลิโวลต์) เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว (77.60 มิลลิโวลต์) ดังตารางที่ 4.1 แต่อย่างไรก็ตาม ประจุที่ผิวของอนุภาค P(S-QDM) ในกรณีการสังเคราะห์แบบใช้สารลดแรงตึงผิวยังถือว่ามีจำนวนประจุมากเช่นกันและเพียงพอที่จะนำไปใช้ในการศึกษาการจับกับยางธรรมชาติในขั้นตอนต่อไป

**ตารางที่ 4.1** ผลของขนาดและค่าความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่เตรียมโดย emulsifier-free emulsion polymerization และ emulsion polymerization

Emulsion	Size (nm)	Zeta potential (mV)
NR-Tween80	142.30±91.20	-49.93
P(S-QDM) nanoparticles by emulsifier-free emulsion polymerization	96.87±35.26	77.60
P(S-QDM) nanoparticles by emulsion polymerization	75.80±29.10	52.10



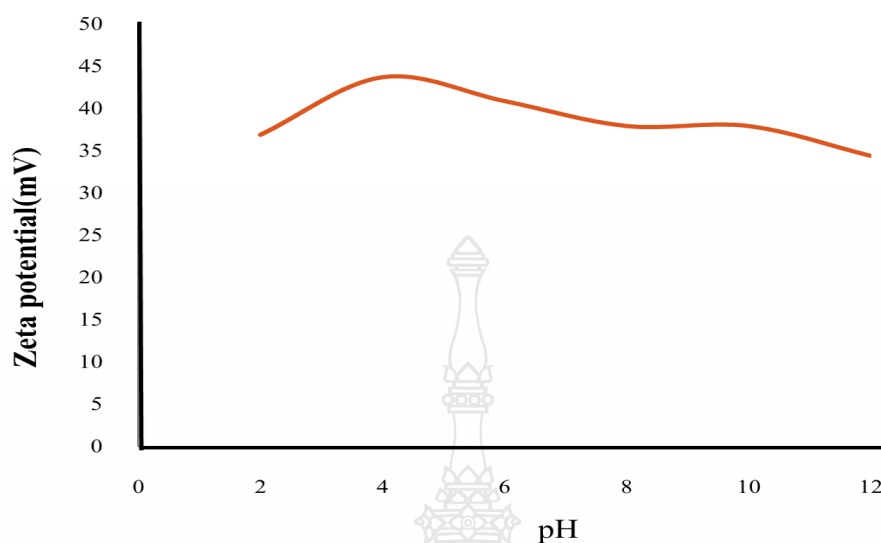
รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของนาอนุภาคของ ( — ) อนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยกระบวนการ emulsion polymerization และ ( — ) NR-Tween80

จากรูปที่ 4.3 แสดงการกระจายตัวของอนุภาคนาโน P(S-QDM) และ NR-Tween80 ที่วิเคราะห์โดยใช้เทคนิค DLS ก่อนที่จะนำอนุภาคนาโน P(S-QDM) และ NR-Tween80 ไปผสมกันในขั้นตอนต่อไป พบว่าอนุภาคนาโน P(S-QDM) มีช่วงในการกระจายตัวของอนุภาคค่อนข้างแคบ โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย (เส้นสีแดง) เท่ากับ 75 นาโนเมตร ในขณะที่การกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติมีขนาดกว้างขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 142.30 นาโนเมตร (เส้นสีฟ้า) เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคทั้งสอง อนุภาคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติจะมีขนาดใหญ่กว่า P(S-QDM) จึงน่าจะนำพอลิเมอร์ทั้งสอง มาทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมในระบบอิมัลชันด้วยเทคนิคเฮเทอโรโคอแอกูเลชันซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์ผสมของอนุภาคสองชนิดที่มีขนาดที่แตกต่างกัน โดยงานวิจัยนี้จะอาศัยแรงดึงดูดด้วยประจุไฟฟ้าที่ตรงข้ามกัน ของอนุภาคทั้งสอง [78] นอกจากนั้นเทคนิคดังกล่าวนี้ ได้ถูกใช้และประสบความสำเร็จในการผสมยางธรรมชาติกับซัลเฟอร์-พริวัลคาไนซ์ สกิม (SPVS) [77] ดังนั้นในงานวิจัยนี้น่าจะประสบความสำเร็จในการเตรียมยางผสมด้วยเทคนิคเฮเทอโรโคอแอกูเลชันได้

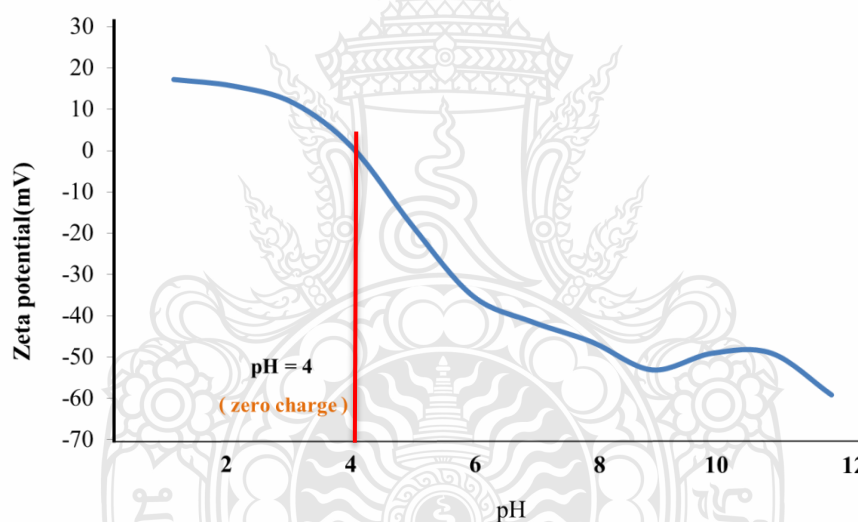
## 4.2 การศึกษาผลของประจุที่ผิวของอนุภาคนาโนพอลิไทริน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไทรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์และยางธรรมชาติที่พีเอชต่างๆ

จากงานก่อนหน้า [17] ได้ทำการผสมอนุภาคยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโน P(S-MMA) และ PS ที่พีเอชเท่ากับ 1 โดยที่ประจุที่ผิวของยางธรรมชาติมีค่าเป็นบวกที่ต่ำ อาจส่งผลให้การจับกับอนุภาค P(S-MMA) และ PS ได้ไม่ดีและนอกจากนี้ความเสถียรทางคอลลอยด์ของอนุภาคยางธรรมชาติก็จะต่ำด้วย ดังนั้น จึงมีแนวคิดที่จะผสมอนุภาคยางธรรมชาติกับ P(S-QDM) (ที่มีประจุบนผิวเป็นบวก) ที่สภาวะเบส ซึ่งประจุที่ผิวของอนุภาคยางธรรมชาติจะมีค่าเป็นลบที่สูง ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการจับกับอนุภาค P(S-QDM) ดีขึ้นรวมทั้งมีความเสถียรทางคอลลอยด์ที่ดี อนุภาค P(S-QDM) จะมีความแข็งแรงสูงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติเนื่องจากมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ 90 องศาเซลเซียส [79,80] อย่างไรก็ตาม ก่อนการผสมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดจำเป็นต้องทราบข้อมูลเบื้องต้นของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้งสองก่อน จึงได้ทำการศึกษาความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดดังรูปที่ 4.4 และ 4.5 เพื่อหาช่วงพีเอชที่เหมาะสมที่สุด ที่ทำให้ประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่ามากกว่า  $\pm 30$  มิลลิโวลต์ซึ่งทำให้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง โดยกรณีของอนุภาค P(S-QDM) ได้ทำการปรับพีเอชของระบบไปที่ 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ตามลำดับพบว่าค่าประจุที่ผิวเป็นบวกทุกค่าพีเอช ( $>30$  มิลลิโวลต์) เนื่องจากโมเลกุลของ QDM มีหมู่  $\text{NH}_4^+$  ซึ่งเป็นเบสแก่แตกตัวได้ทุกช่วงพีเอช ดังนั้น ค่าประจุที่ผิวจะไม่เปลี่ยนแปลงไปตามพีเอช ส่วนในกรณีของยางธรรมชาติจะทำการเติมสารลดแรงตึงผิวเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคยางธรรมชาติในกรณีที่มีประจุที่ผิวต่ำๆ ( $<30$  มิลลิโวลต์) ก่อนนำมาวัดความปั่นประจุที่ผิวดังรูปที่ 4.5 พบว่าอนุภาคของยางธรรมชาติที่ผสมสารลดแรงตึงผิวสามารถแสดงทั้งประจุบวกและประจุลบขึ้นอยู่กับค่าพีเอชเนื่องจากที่ผิวของยางธรรมชาติมีโปรตีนล้อมรอบอยู่ โดยที่ช่วงพีเอชต่ำกว่า 4 อนุภาคของยางธรรมชาติจะแสดงประจุบวกที่ผิว และที่พีเอชมากกว่า 4 อนุภาคของยางธรรมชาติจะแสดงประจุลบที่ผิว โดยที่พีเอชที่มีความเหมาะสมที่ทำให้อนุภาคของยางธรรมชาติแสดงประจุลบที่ผิวมากที่สุด ( $-53.80$  มิลลิโวลต์) คือ ที่พีเอชตั้งแต่ 8 ขึ้นไป ดังนั้น ในขั้นตอนต่อไปจึงเลือกพีเอชเท่ากับ 8 ในการผสมพอลิเมอร์กับยางธรรมชาติโดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต





รูปที่ 4.4 แสดงค่า zeta potential ของอนุภาคนาโน P(S-QDM) ที่พีเอชต่าง ๆ

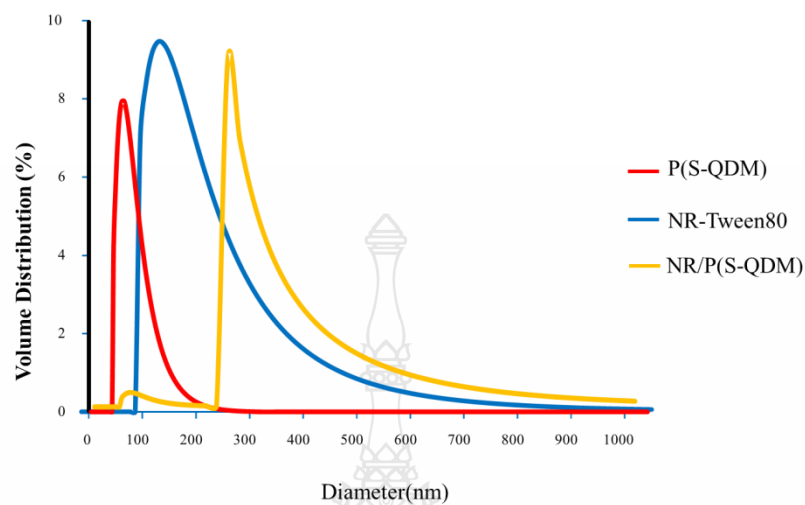


รูปที่ 4.5 แสดงค่า zeta potential ของอนุภาคยางธรรมชาติที่ผสมสารลดแรงตึงผิวที่พีเอชต่าง ๆ

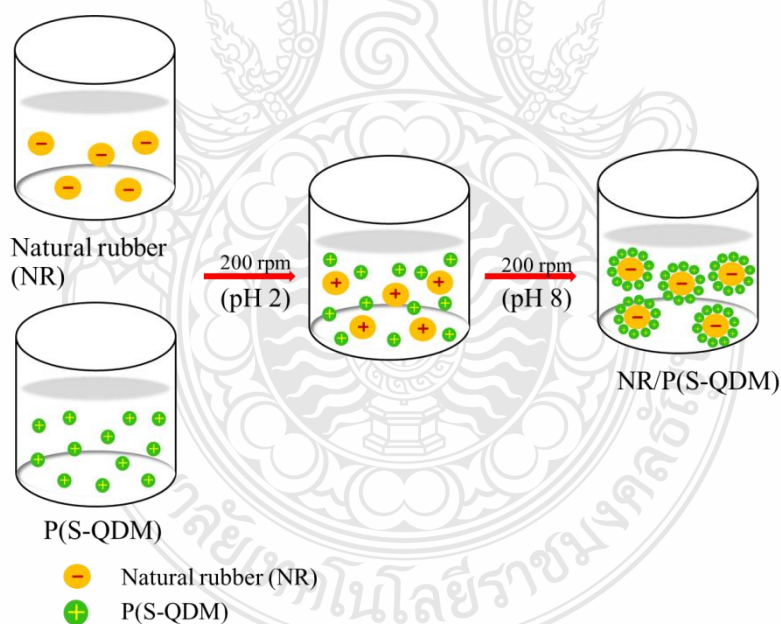
#### 4.3 ผลการศึกษาการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิไสตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิล ไซตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ที่เตรียมได้โดยตรงในระบบอิมัลชัน

การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคพอลิเมอร์โดยใช้เทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชัน โดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต ประจุที่ผิวของอนุภาคยางธรรมชาติกับอนุภาคพอลิเมอร์จะต้องตรงข้ามกัน โดยอนุภาคนาโนเล็กของ P(S-QDM) จะยึดติดอยู่บนอนุภาคนาโนใหญ่ของยางธรรมชาติโดยใช้แรง

ดึงดูทางไฟฟ้าสถิต เมื่อทำการตรวจสอบทั้งขนาดและความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้งสองแล้ว (แสดงดังตารางที่ 4.1) พบว่า P(S-QDM) มีขนาดเล็กกว่ายางธรรมชาติและมีประจุเป็นบวก ในขณะที่ยางธรรมชาติมีค่าเป็นลบ ซึ่งน่าจะนำพอลิเมอร์ทั้งสองมาผสมกันได้โดยใช้เทคนิค เฮทเทอโรโคแอกูเลชันได้ หลังจากทำการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาค P(S-QDM) ที่พีเอช 2 เนื่องจากการเติมอนุภาค P(S-QDM) ลงไปโดยตรงจะทำอนุภาคทั้งสองชนิดจับตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ จึงต้องการทำให้ยางธรรมชาติมีประจุเป็นบวกเหมือนกับประจุของอนุภาค P(S-QDM) (เกิดการผลัดกันระหว่างอนุภาค) แล้วค่อยๆปรับพีเอชของระบบให้เท่ากับ 8 (ที่สภาวะเบส) ซึ่งจะทำให้ประจุที่ผิวของยางธรรมชาติเปลี่ยนเป็นประจุลบ พบว่าขนาดของพอลิเมอร์ผสมอยู่ที่ 228.60 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 4.6 ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของอนุภาค P(S-QDM) และอนุภาคยางธรรมชาติก่อนการผสม แสดงว่ามีความเป็นไปได้ที่ยางธรรมชาติและอนุภาค P(S-QDM) มีการยึดติดกันอยู่จริง และเมื่อทำการวัดความเป็นประจุของอนุภาคพอลิเมอร์ผสมพบว่ามีค่าเป็นบวก (23.60 มิลลิโวลต์) เป็นการยืนยันผลอีกทางหนึ่งซึ่งแสดงว่าประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ผสมเป็นของอนุภาค P(S-QDM) ที่หุ้มอนุภาคยางธรรมชาติอยู่ เนื่องจากหากผสมยางธรรมชาติกับอนุภาค P(S-QDM) ที่สภาวะที่พอลิเมอร์ทั้งสองมีประจุต่างกันจะเกิดการรวมตัวของพอลิเมอร์ทั้งสองแบบไม่เป็นระเบียบทันทีทำให้ได้ตะกอนจำนวนมาก ดังนั้น ในการที่จะผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคพอลิเมอร์นั้นจะต้องทำการปรับประจุที่ผิวของอนุภาคทั้งสองให้มีประจุเหมือนกันก่อน (รูปที่ 4.7) ในที่นี้อนุภาค P(S-QDM) มีประจุเป็นบวก ดังนั้นจึงต้องปรับพีเอชของระบบเพื่อให้ผิวของยางธรรมชาติมีค่าเป็นบวกด้วยเช่นกัน จากรูปที่ 4.5 พีเอชที่ทำให้ค่าความเป็นประจุที่ผิวของยางธรรมชาติที่มีค่าเป็นบวกนั้น ได้แก่ 1, 2, 3 และ 4 แต่จะเห็นว่าที่พีเอชน้อยกว่า 4 จะมีค่าความเป็นประจุบนผิวของยางธรรมชาติน้อยกว่า -30 มิลลิโวลต์ ซึ่งมีความเสถียรต่ำ จึงจำเป็นต้องเติม Tween80 ลงไปเคลือบที่ผิวของยางธรรมชาติเพื่อทำให้ยางธรรมชาติมีความเสถียรมากเพียงพอที่จะไม่เกิดการรวมตัวกันหรือตกตะกอนก่อนที่จะปรับพีเอชของระบบให้เท่ากับ 8 ซึ่งจะทำให้ยางธรรมชาติมีประจุเป็นลบต่อไป ดังนั้น จะทำการศึกษาพีเอชที่เหมาะสม (1 ถึง 4) ก่อนที่จะปรับสภาวะของระบบให้เป็นเบส

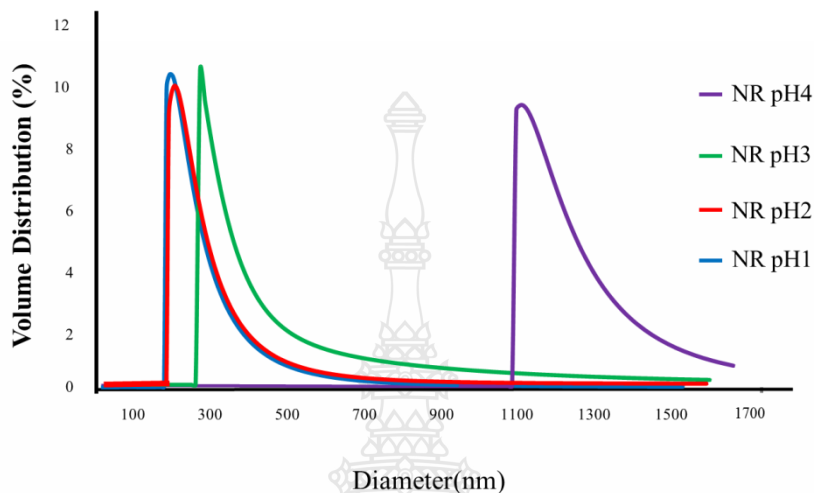


รูปที่ 4.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ (สีแดง) อนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยกระบวนการ emulsion polymerization (สีน้ำเงิน) NR-Tween80 และ (สีเหลือง) ยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคอูเลชัน



รูปที่ 4.7 การผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโน P(S-QDM)

#### 4.3.1 ผลการศึกษาพีเอชที่เหมาะสมของยางธรรมชาติก่อนที่จะผสมกับอนุภาคนาโนพอลิस्टาไทริน โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์



รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชันที่พีเอชต่างๆ

จากการทดลอง (รูปที่ 4.8) พบว่าเมื่อทำการหาพีเอชที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติ ก่อนผสมกับอนุภาคพอลิเมอร์ ที่พีเอช 1 และ 2 มีการกระจายตัวของขนาดที่ใกล้เคียงกันและมีความสอดคล้องกับค่าการกระจายตัวของยางธรรมชาติและอนุภาค P(S-QDM) ที่ยังไม่ได้ผสม ในขณะที่พีเอช 3 และ 4 พบว่าขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ผสมมีขนาดใหญ่ขึ้น คาดว่าประจุของยางธรรมชาติเริ่มเข้าใกล้ศูนย์ จึงทำให้ยางเกิดความไม่เสถียรทางคอลลอยด์ จึงทำให้ยางบางส่วนเกิดการจับกันซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนในพีเอช 4 ซึ่งพบว่าขนาดของพอลิเมอร์ผสมมีค่ามากกว่า 1000 นาโนเมตร ในการทดลองนี้จึงได้เลือกพีเอช 2 ในการเตรียมยางธรรมชาติก่อนผสมเพราะที่พีเอช 1 จะต้องใช้ปริมาณกรดในการปรับพีเอชมากกว่า

#### 4.3.2 ผลการศึกษาปริมาณอนุภาคนาโนพอลิไสตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ที่เหมาะสมในการผสมกับยางธรรมชาติ

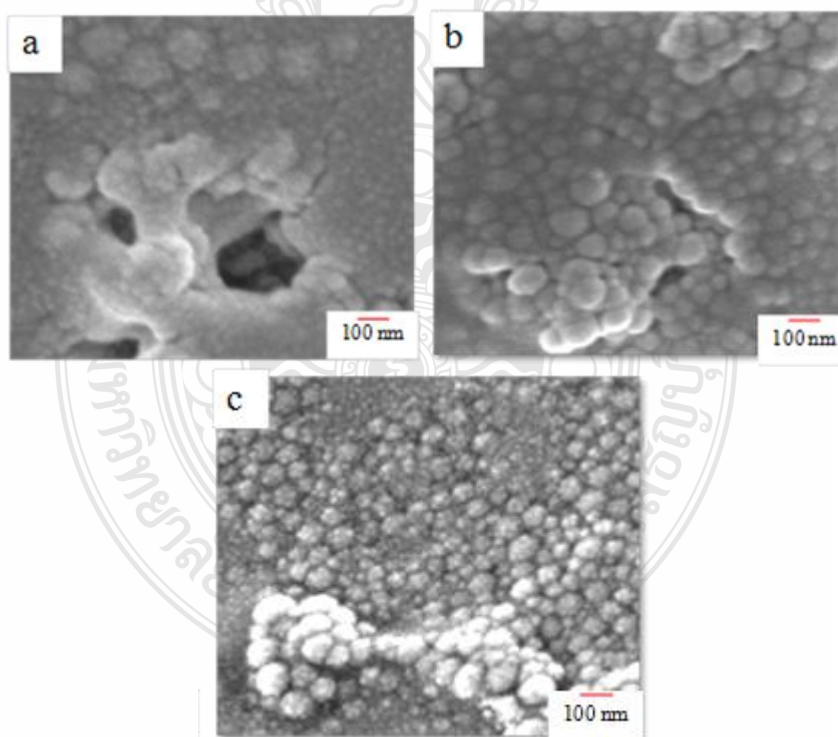
ตารางที่ 4.2 ผลของขนาดและค่าความเป็นประจุที่ผิวของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโน P(S-QDM) โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชันที่อัตราส่วนต่างๆ

ratio	particle size (nm)	zeta potential (mV)
$N_{max}/2$	163.90	8.74
$N_{max}$	228.70	23.60
$2N_{max}$	93.90	33.74

หลังจากเลือกพีเอชเท่ากับ 2 ในการเตรียมยางธรรมชาติก่อนผสม ต่อมาได้ทำการศึกษาอัตราส่วนในการผสมระหว่างยางธรรมชาติกับอนุภาค P(S-QDM) โดยทำการศึกษาที่อัตราส่วน  $N_{max}/2$ ,  $N_{max}$  และ  $2N_{max}$  พบว่าที่อัตราส่วน  $N_{max}/2$  พอลิเมอร์ผสมจะมีขนาด 163.90 นาโนเมตร เพราะว่าอนุภาคของ P(S-QDM) ที่มาล้อมรอบยางธรรมชาตินั้นล้อมรอบยางธรรมชาติได้ไม่หมด ดังตารางที่ 4.2 และที่  $N_{max}$  จะเห็นว่ามีความยาว 228.60 นาโนเมตร ซึ่งเพิ่มขึ้นจาก  $N_{max}/2$  แสดงว่า P(S-QDM) ได้ล้อมรอบอนุภาคของยางธรรมชาติได้มากขึ้นซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี และสุดท้ายที่อัตราส่วน  $2N_{max}$  พบว่าขนาดของอนุภาคผสมมีค่าเพียง 93.90 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดอนุภาค P(S-QDM) อาจเป็นผลมาจากการเติม P(S-QDM) ที่มากเกินไป เมื่อ P(S-QDM) ล้อมรอบยางธรรมชาติพอดีแล้วยังมีบางส่วนที่เหลืออยู่จึงทำให้ค่าที่วัดได้มีค่าเฉลี่ยลดลงเหลือเพียง 93.90 นาโนเมตร นอกจากนี้ หากพิจารณาจากค่าประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ผสมความเป็นประจุจะเพิ่มมากขึ้นจาก  $N_{max}/2$  (8.74 มิลลิโวลต์),  $N_{max}$  (23.60 มิลลิโวลต์) และ  $2N_{max}$  (33.74 มิลลิโวลต์) ซึ่งสอดคล้องกับสมมติฐานของขนาดดังที่ได้อธิบายแล้ว โดยในกรณี  $N_{max}/2$  มีประจุที่ผิวน้อยแสดงว่า P(S-QDM) ยังล้อมรอบยางธรรมชาติไม่สมบูรณ์ ในขณะที่  $N_{max}$  การล้อมรอบอาจสมบูรณ์แล้ว และเมื่อพิจารณาที่  $2N_{max}$  ค่าความเป็นประจุเพิ่มขึ้นอาจเนื่องมาจากอนุภาคของ P(S-QDM) ที่มากเกินไปดังนั้น ในงานนี้จึงได้เลือกที่อัตราส่วน  $N_{max}$  ในการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคพอลิเมอร์

### 4.3.3 การตรวจสอบลักษณะอนุภาคของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโนพอลิเอสไตรีน-โค-2 (เมทาครีโลอิลออกซี) เอทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ที่เตรียมได้

จากการตรวจสอบลักษณะยางธรรมชาติผสมกับ P(S-QDM) ที่อัตราส่วน  $N_{max}$ ,  $N_{max}/2$  และ  $2N_{max}$  โดยใช้ SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.9 จะเห็นว่ายางธรรมชาติผสมกับ P(S-QDM) ที่ทุกอัตราส่วนมีลักษณะเป็นอนุภาคยางธรรมชาติที่มีอนุภาคนาโน P(S-QDM) ทรงกลมขนาดอนุภาคประมาณ 75 นาโนเมตร หุ้มอยู่หรือที่เรียกว่า nano-cluster ซึ่งพบว่า รูปที่ 4.9 (a) จะมีการกระจายตัวของอนุภาคนาโน P(S-QDM) อยู่บ้างแต่ไม่มากเท่ากับรูปที่ 4.9 (c) ในอัตราส่วนนี้จะมีการเติมอนุภาคนาโน P(S-QDM) ลงไปในยางเป็นสองเท่าของสมการทำให้ภาพที่แสดงเห็นปริมาณของอนุภาคนาโน P(S-QDM) เหลืออยู่เป็นจำนวนมาก และเมื่อดูที่อัตราส่วน  $N_{max}$  รูปที่ 4.9 (b) จะมีการเกาะกลุ่มของอนุภาคได้สมบูรณ์กว่าที่อัตราส่วนอื่น พบว่าที่อัตราส่วนนี้เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติผสมกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดและประจุของอนุภาคพอลิเมอร์ผสมซึ่งได้อธิบายไว้ก่อนหน้านี้



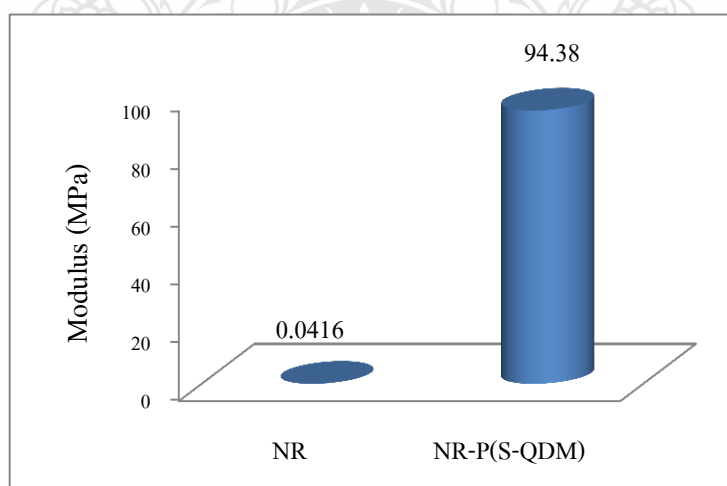
รูปที่ 4.9 SEM micrograph ของ NR/P(S-QDM) ที่เตรียมโดยเทคนิคเฮทเทอโรโคอูเลชันที่อัตราส่วนในการผสม (a)  $N_{max}/2$ , (b)  $N_{max}$  และ (c)  $2N_{max}$

#### 4.3.4 การตรวจสอบสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม NR/P(S-QDM) ที่อัตราส่วน $N_{max}$

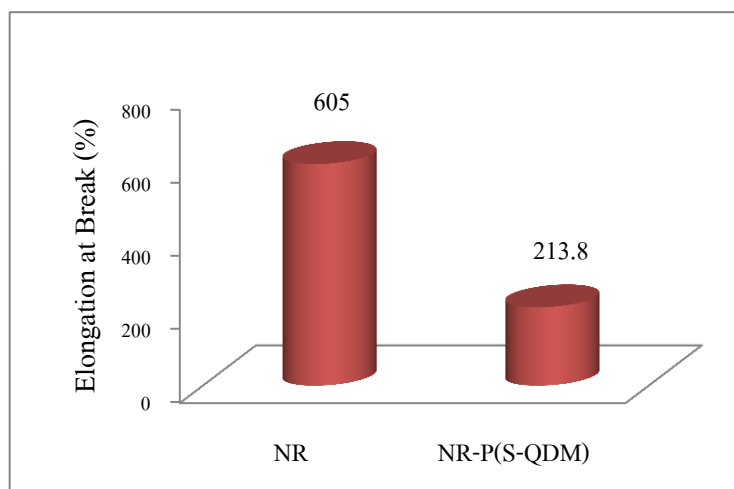
เมื่อทำการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากสถานะที่เหมาะสม (พีเอชก่อนผสมเท่ากับ 2 แล้วปรับพีเอชเท่ากับ 8 ที่อัตราส่วน  $N_{max}$ ) แล้วนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่ามีความอดุลัสเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดีขึ้น เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ (ดังรูปที่ 4.10) แต่ในทางตรงกันข้ามแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะมีความยืดหยุ่นลดลง (ดังรูปที่ 4.11) ดังจะเห็นได้จากค่าการยืดตัวที่จุดขาดของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติ แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าสมบัติเชิงกลของ NR และ NR/P(S-QDM)

sample	elastic Modulus (Mpa)	elongation at break (%)
NR	0.0416	605.00
NR/P(S-QDM)	94.3800	213.80



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงค่ามอดุลัสของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงค่ายืดตัวที่จุดขาดของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

#### 4.4 ผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยวิธีการรีดิวซ์ทางเคมี



รูปที่ 4.12 แสดงลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเงิน

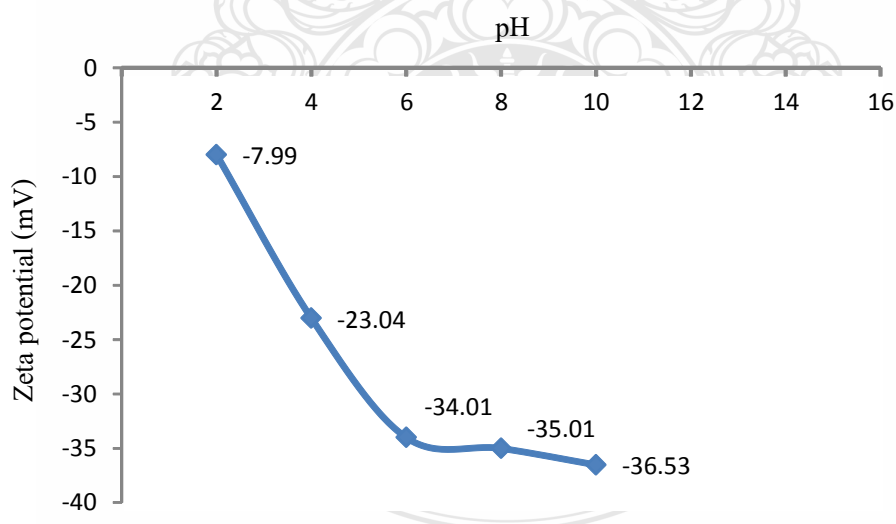
อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ จะมีลักษณะทางกายภาพเป็นอิมัลชันสีเหลือง เมื่อนำไปวัดขนาดอนุภาคโดยใช้เทคนิค DLS พบว่าขนาดอนุภาคที่ได้อยู่ที่ 76.50 นาโนเมตรโดยขนาดที่ได้ขึ้นอยู่กับสถานะและองค์ประกอบในการสังเคราะห์ และเมื่อนำไปวัดค่าความเป็นประจุพบว่ามีค่าเป็นลบ (-37.59 มิลลิโวลต์) คาดว่าประจุลบที่ได้เกิดจาก  $\text{NaBH}_4$  หลังจากนั้นจึงนำอิมัลชันของอนุภาคนาโนเงินไปทำการตกตะกอนด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงความเร็วสูงเพื่อล้างตะกอนเนื่องจากการ



สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินนั้นอาจจะมีปริมาณของ  $\text{NaBH}_4$  ที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์เหลืออยู่ในอิมัลชันของนาโนเงิน และจากความเร็วรอบที่ใช้ในการเหวี่ยงมีความเร็วสูงมากทำให้อนุภาคนาโนเงินที่ได้จับกันเป็นตะกอน จึงได้เติม Tween80 (สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ) ลงไปโดยที่ Tween80 จะไปล้อมรอบอนุภาคนาโนเงินทำให้สามารถแขวนลอยอยู่ในน้ำ แต่เนื่องจากเทคนิคในการผสมโดยวิธีนี้อนุภาคทั้งสองที่จะนำมาผสมกันนั้นต้องมีขนาดที่แตกต่างกัน และนอกจากนั้นจะต้องมีประจุที่ตรงข้ามกันด้วย จึงต้องทำการปรับผิวของอนุภาคนาโนเงินให้มีความเหมาะสมก่อนที่จะนำอนุภาคทั้งสองมาผสมกัน

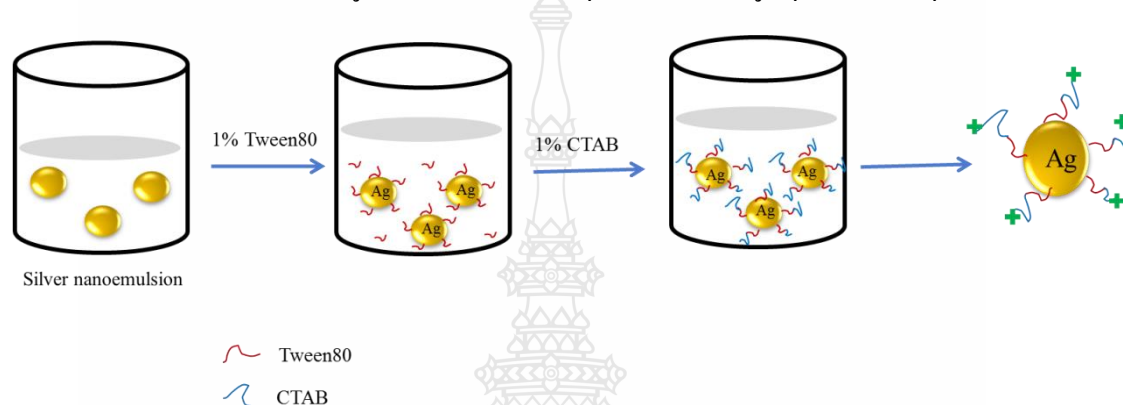
#### 4.4.1 ศึกษาสภาวะในการผสมอนุภาคยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงินในระบบคอลลอยด์

ในงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ที่จะเตรียมอนุภาคนาโนเงินให้มีประจุที่ผิวเป็นบวก หลังจากได้เติม 1 % ของ Tween80 ไปแล้วในขั้นการล้างตะกอน เมื่อนำไปทดสอบประจุพบว่าค่าความเป็นประจุลดลง (-19.22 มิลลิโวลต์) แต่ค่าประจุที่ได้ยังไม่เข้าใกล้ศูนย์มากนัก เนื่องจากต้องการทำให้ประจุที่ผิวของอนุภาคนาโนเงินมีค่าเข้าใกล้ศูนย์มากที่สุด จึงทำการเติมกรดลงไปให้อิมัลชันของนาโนเงินที่มี Tween80 ล้อมรอบอยู่ พบว่าเมื่อพีเอชลดลงค่าประจุที่ผิวของอนุภาคนาโนเงินก็จะลดลงเข้าใกล้ศูนย์มากขึ้น จากรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าที่พีเอช 2 ค่าความเป็นประจุลดลงเป็น -7.99 มิลลิโวลต์



รูปที่ 4.13 แสดงค่า zeta-potential ของอนุภาคนาโนเงินที่พีเอชต่าง ๆ

จากนั้นเติม 1 % ของ CTAB ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดที่เป็นประจุบวกลงไปในอิมัลชันของอนุภาคนาโนเงินที่มีค่าความเป็นประจุใกล้ศูนย์ ทำการล้างตะกอนเพื่อกำจัดสารลดแรงตึงผิวที่อาจจะเหลืออยู่ด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงความเร็วสูง เมื่อนำไปทดสอบประจุพบว่าค่าความเป็นประจุมีค่าเป็นบวก (50.33 มิลลิโวลต์) ดังรูปที่ 4.14 แสดงว่าอนุภาคนาโนเงินถูกหุ้มด้วยโมเลกุลของ CTAB



รูปที่ 4.14 การปรับประจุที่ผิวของอนุภาคนาโนเงิน

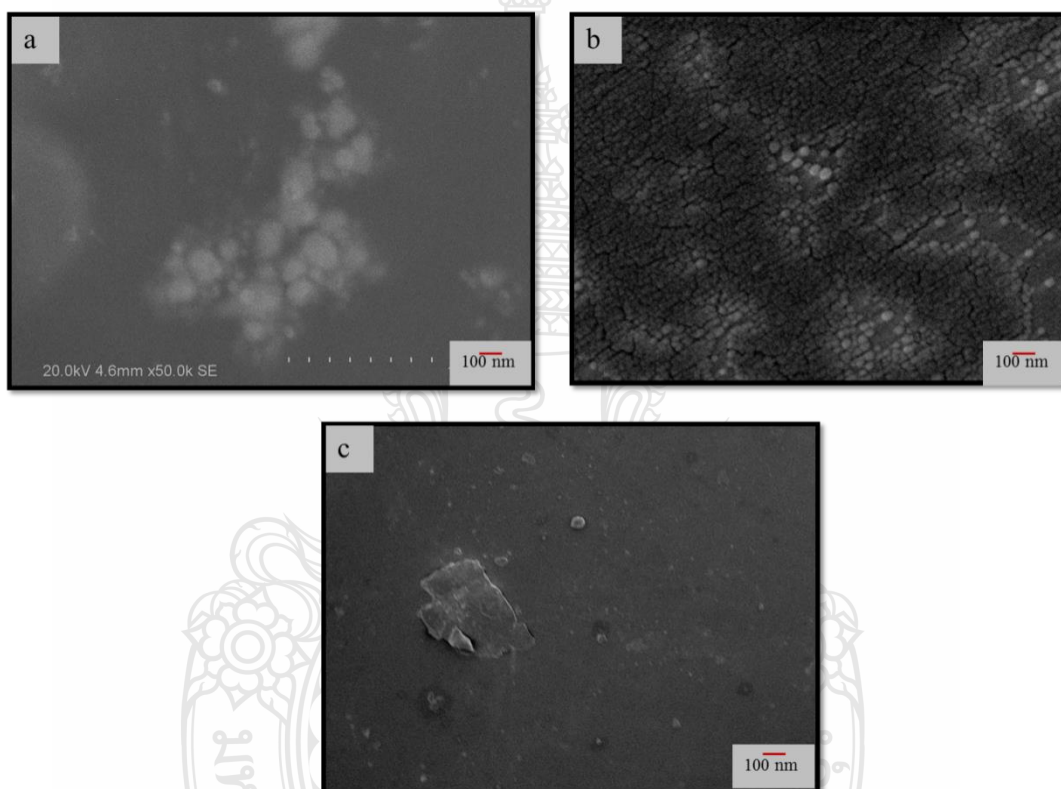
เมื่อทำการผสมอนุภาคนาโนเงินที่ปรับประจุที่ผิวเป็นบวกกับยางธรรมชาติโดยใช้เทคนิคเดียวกันกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) เมื่อนำไปทดสอบประจุที่ผิวพบว่าค่าความเป็นประจุของยางธรรมชาติลดลง (-52.74 มิลลิโวลต์) เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ (-58.08 มิลลิโวลต์) เนื่องจากอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้นั้นมีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับอัตราส่วนกับ  $N_{max}$  ซึ่งมีค่าเป็น 35 ส่วน ของ  $N_{max}$  เท่านั้นจึงทำให้อนุภาคนาโนเงินมีการกระจายตัวอยู่ในยางธรรมชาติน้อย ขนาดและประจุของพอลิเมอร์แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของขนาดและค่าความเป็นประจุที่ผิวของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโนเงินโดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชัน

sample	particle size (nm)	zeta potential (mV)
NR-Tween80	564.30	-58.05
Ag/Tween80/CTAB	122.90	50.33
NR/Ag	572.50	-52.74

#### 4.4.2 การตรวจสอบลักษณะอนุภาคของยางธรรมชาติผสมอนุภาคนาโนเงินที่เตรียมได้

จากการตรวจสอบลักษณะอนุภาคนาโนเงินโดยใช้เทคนิค SEM ดังรูปที่ 4.15 พบว่าอนุภาคนาโนเงินมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมและแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติจะมีลักษณะเป็นแผ่นเรียบ เมื่อผสมอนุภาคนาโนเงินลงไปพบว่าแผ่นฟิล์มที่ได้จะมีอนุภาคกลมๆกระจายตัวอยู่ซึ่งคาดว่าจะเป็นอนุภาคนาโนเงินที่กระจายตัวอยู่ในแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติ จะเห็นว่าทรงกลมที่การกระจายตัวอยู่มีลักษณะเหมือนกับอนุภาคนาโนเงินที่ยังไม่ได้ทำการผสม



รูปที่ 4.15 SEM micrograph ของอนุภาคนาโนเงินที่เตรียมโดยกระบวนการรีดิวซ์ทางเคมี (a) NR/Ag nanoparticle โดยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชันที่อัตราส่วนในการผสม  $N_{max}/35$  (b) และ ฟิล์มยางธรรมชาติ (c)

#### 4.4.3 ผลการทดสอบการต้านเชื้อของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติที่ผสมอนุภาคนาโนเงิน

เนื่องจากคุณสมบัติของอนุภาคนาโนเงินที่สามารถฆ่าเชื้อโรคได้จึงได้ นำแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติที่ผสมกับอนุภาคนาโนเงินไปทดสอบการต้านเชื้อด้วยวิธี modified by pour plate method (AATCC 147) โดยเชื้อแบคทีเรียที่ใช้ในการทดสอบแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ แบคทีเรียแกรมบวกของ *S. aureus* และแบคทีเรียแกรมลบของ *E. coli* เนื่องจากแบคทีเรียทั้งสองเป็นสาเหตุของโรคที่เกิดกับ

คนส่วนใหญ่ งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการทดสอบประสิทธิภาพของอนุภาคนาโนของเงินในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียทั้งสองชนิด จากการทดสอบ พบว่า สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *S. aureus* และ *E. coli* ในบริเวณที่มีการสัมผัส โดยตรงกับแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบ inhibition zone ของ *E. coli* มีพื้นที่ในการยับยั้งเชื้อถึง 4.2 มิลลิเมตร และ *S. aureus* 3.8 มิลลิเมตร เมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติ ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17 จากบริเวณ inhibition zone ที่พบอาจเป็นผลมาจากการที่อนุภาคนาโนเงินจับกับผิวหน้าของเชื้อหุ้มเซลล์ของแบคทีเรียและรบกวนการทำงานระดับเซลล์ของแบคทีเรีย โดยทั่วไปการจะยับยั้งแบคทีเรียได้คืออนุภาคนาโนเงินจะอยู่ในรูปประจุบวก ซึ่งเริ่มต้นอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในรูปประจุศูนย์ แต่ในขั้นตอนการเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนอนุภาคนาโนเงินจะเปลี่ยนรูปเป็นซิลเวอร์ออกไซด์เมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ก่อนจะเปลี่ยนรูปอีกครั้งเป็นอนุภาคนาโนเงินที่มีประจุบวกเมื่อทำให้อยู่ในสภาวะกรด (ดังสมการที่ 4.1 และ 4.2) [81] ทำให้สามารถขัดขวางวงจรของแบคทีเรียได้ ส่งผลให้บริเวณนั้นแบคทีเรียไม่สามารถเจริญเติบโตได้



บริเวณที่เกิด inhibition zone

รูปที่ 4.16 แสดง inhibition zone ของเชื้อ *S. aureus*



บริเวณที่เกิด inhibition zone

รูปที่ 4.17 แสดง inhibition zone ของเชื้อ *E. coli*



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติด้วยการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนอินทรีซ์และอนินทรีซ์ คือ พอลิสไตรีน -2 (เมทาครี โลอีลออกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์) P(S-QDM) ที่เป็นวัสดุอินทรีซ์ และอนุภาคนาโนเงินที่เป็นวัสดุอนินทรีซ์ ซึ่งอนุภาคนาโนทั้งสองมีประจุที่ผิวเป็นบวกและทำการผสมในระบบอิมัลชัน

ในส่วนของการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโน P(S-QDM) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ทั้งแบบที่ใช้สารลดแรงตึงผิวและไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยในระบบจะประกอบไปด้วย มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (AIBA) และน้ำ โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในกรณีใช้สารลดแรงตึงผิวได้เติมสารลดแรงตึงผิว 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก Tween80 เข้าไปในระบบ เมื่อทำการวัดขนาดของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DLS พบว่าอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวมีขนาด 96.87 นาโนเมตร และที่ใช้สารลดแรงตึงผิวมีขนาด 75.80 นาโนเมตร จากผลการทดลองขนาดของอนุภาคต่างกันเพียงเล็กน้อยเป็นผลมาจากการเติมสารลดแรงตึงผิวเข้าไปนั่นเอง เมื่อทดสอบความเป็นประจุด้วยเทคนิค zeta potential อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวมีประจุที่ผิว 77.60 มิลลิโวลต์ และอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวมีประจุที่ผิว 52.10 มิลลิโวลต์ แสดงว่าอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีประจุที่ผิวเป็นบวก ซึ่งมาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา AIBA ที่มีหมู่อะมิโนและ QDM มอนอเมอร์ที่มีหมู่ ควอเตอร์นารีแอมโมเนียม ในขั้นตอนการผสมอนุภาคของ P(S-QDM) ที่มีประจุบวกที่ผิวที่มีขนาดประมาณ 76 นาโนเมตรกับยางธรรมชาติที่มีขนาดประมาณ 142 นาโนเมตรได้มีการศึกษาพีเอชที่เหมาะสม ในการเตรียมยางธรรมชาติก่อนการผสมทั้งหมด 4 พีเอช คือ พีเอช 1 , 2, 3 และ 4 พบว่าที่ พีเอชเท่ากับ 1 และ 2 พอลิเมอร์คอมพอสิตมีความเสถียร และขนาดอนุภาคใกล้เคียงกับก่อนที่จะผสมโดยที่พีเอชเท่ากับ 2 จะมีการใช้ปริมาณกรดน้อยกว่าเมื่อเทียบกับพีเอช 1 ส่วนที่พีเอช 3 และ 4 ขนาดของอนุภาคที่ผสมมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของพอลิเมอร์ก่อนผสมมาก ซึ่งน่าจะเกิด

จากยางธรรมชาติเกิดการเกาะกันระหว่างผสม จึงได้เลือกผสมกันที่พีเอช 2 ซึ่งเป็นพีเอชที่ทำให้อนุภาคของยางธรรมชาติมีประจุบวกกระจายอยู่ที่ผิว จากนั้นปรับพีเอชไปที่ 8 ทำให้อนุภาคของพอลิเมอร์และอนุภาคของยางธรรมชาติ มีประจุบนผิวอนุภาคตรงข้ามกัน สามารถเกิดการเกาะกันด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต สามารถยืนยันผลของการผสมได้จากขนาดของอนุภาคหลังผสมจะใหญ่กว่าขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ที่นำมาผสม นอกจากนั้นยังศึกษาปริมาณของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ผสมทั้งหมด 3 อัตราส่วน คือ  $2N_{max}$ ,  $N_{max}$  และ  $N_{max}/2$  พบว่าที่อัตราส่วน  $N_{max}/2$  มีขนาดของยางผสม 163.9 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการเติมอนุภาคพอลิเมอร์ลงไปไม่เพียงพอที่จะล้อมรอบอนุภาคของยางและที่อัตราส่วน  $2N_{max}$  มีขนาดของยางผสม 270.10 นาโนเมตร มีการกระจายตัวของขนาดกว้าง ซึ่งน่าจะเกิดจากมีปริมาณของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่เติมมากเกินไปจนกระจายตัวอยู่ในอิมัลชัน ส่วนที่อัตราส่วน  $N_{max}$  ขนาดของยางผสมกับอนุภาคนาโน P(S-QDM) (228.70 นาโนเมตร) มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับขนาดของยางธรรมชาติ (142.30 นาโนเมตร) และค่าความเป็นประจุที่ผิวพบว่ามีค่าเป็นบวก 23.60 มิลลิโวลต์ จึงเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม เมื่อขึ้นรูปแผ่นฟิล์มและนำแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติเชิงกลโดยทดสอบการทนต่อการดึงยืด พบว่าแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติที่ผสมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติ ในส่วนของการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนเงินโดยทำการเตรียมอนุภาคนาโนเงินโดยปฏิกิริยารีดักชัน ด้วยซิลเวอร์ไนเตรททำปฏิกิริยากับโซเดียมบอโรไฮไดรด์ เป็นตัวรีดิวซ์ ได้สารละลายสีเหลืองใส ทำการเตรียมประจุที่ผิวของอนุภาคนาโนเงินโดยการเคลือบด้วย Tween80 (สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีขั้ว) และตามด้วย CTAB (สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก) ทำให้อนุภาคนาโนเงินมีประจุที่ผิวเป็นบวก จากนั้นทำการผสมในสถานะเดียวกันกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ และเมื่อนำไปขึ้นรูปแผ่นฟิล์ม ทำการทดสอบสมบัติด้านการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย ด้วยวิธี modified by pour plate method (AATCC 147) โดยทดสอบเชื้อแบคทีเรีย 2 ชนิดคือ *Staphylococcus aureus*; *S. aureus* (แกรมบวก) และ *Escherichia coli*; *E. coli* (แกรมลบ) พบ inhibition zone ของ *E. coli* มีพื้นที่ในการยับยั้งเชื้อถึง 4.2 มิลลิเมตร และ *S. aureus* 3.8 มิลลิเมตร จึงสามารถยืนยันได้ว่าแผ่นฟิล์มที่ผสมอนุภาคนาโนเงินสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ทั้งแบคทีเรียแกรมลบและบวก

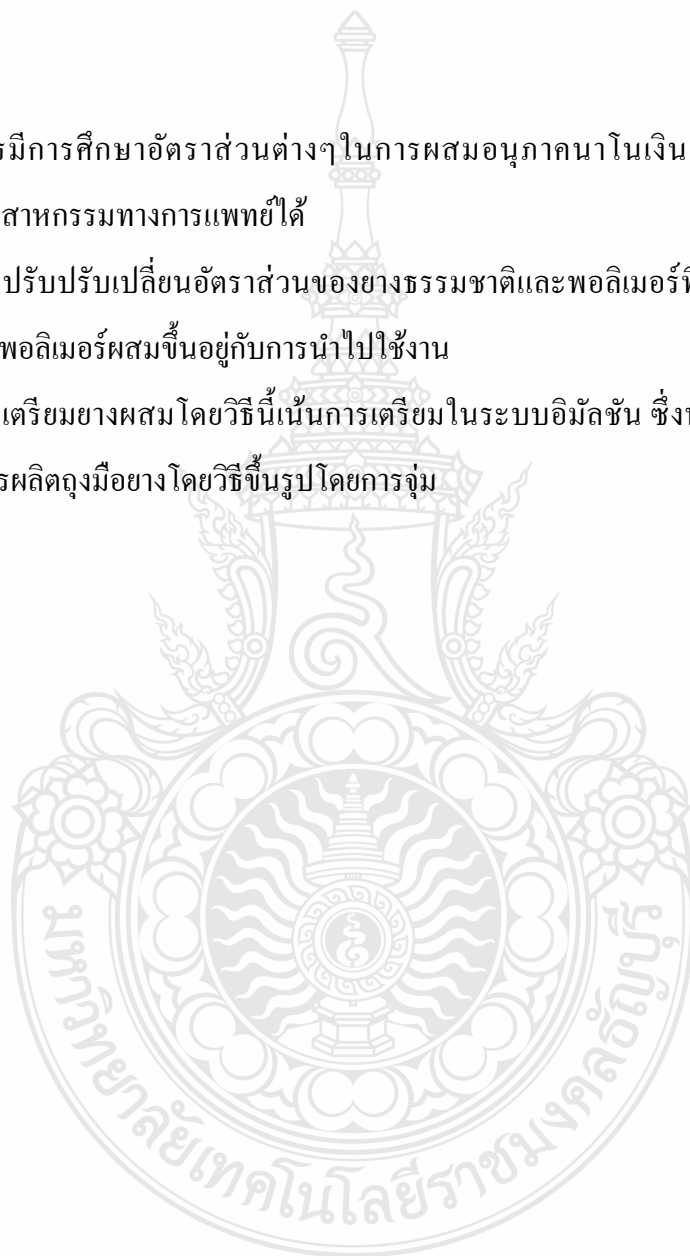
จะเห็นได้ว่าการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยการเติมอนุภาคนาโนอินทรีย์และอนินทรีย์ด้วยเทคนิคเฮทเทอโรโคแอกูเลชันในระบบอิมัลชันนี้สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ



แผ่นฟิล์มยางธรรมชาติให้มีความแข็งแรงมากขึ้นและลดการใช้ตัวทำละลายในการละลายพอลิเมอร์ อีกทั้งการเติมอนุภาคที่มีคุณสมบัติเด่นต่างๆ เช่น อนุภาคนาโนเงินก็ยังเพิ่มประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการแพทย์และในทางอุตสาหกรรมต่อไป

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษาอัตราส่วนต่างๆในการผสมอนุภาคนาโนเงินกับยางธรรมชาติเพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมทางการแพทย์ได้
2. การปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ที่นำมาผสมจะมีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน
3. การเตรียมยางผสมโดยวิธีนี้เน้นการเตรียมในระบบบอิมัลชัน ซึ่งน่าจะง่ายต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตถุงมือยาง โดยวิธีขึ้นรูปโดยการจุ่ม





## บรรณานุกรม

- [1] พงษ์ธร แซ่อู๋, ยางชนิด สมบัติ และการใช้งาน. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะ และวัสดุแห่งชาติ, 2547.
- [2] ชญาภา นิ่มสุวรรณ, “วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง,” วารสารเพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรม ยางไทย, ปีที่ 5, ฉบับที่ 3, 2554.
- [3] P. Chaiyasat, “Synthesis of Magnetic Polymer Composite Particles,” **KKU Science Journal**, Vol. 40, No. 2, 2012. pp. 472-485.
- [4] P. Tangboriboonrat and U. Buranbunya, “Composite natural rubber polychloroprene latex particles produced by the heterocoagulation technique,” **Colloid and Polymer Science**, Vol. 279, No. 6, 2001. pp. 615-620.
- [5] วิกีพีเดีย สารานุกรมเสรี, ยางพารา (Online), 2555. Available: <http://th.wikipedia.org/wiki/ยางพารา>
- [6] HB. Bode, K. Kerkhoff and D. Jendrossek, “Bacterial degradation of natural and synthetic rubber,” **Biomacromolecules**, Vol. 2, 2005. pp. 295-303.
- [7] M. Schwerin, D. Walsh, D. Richardson, R. Kisielewski, R. Kotz and L. Routson, “Biaxial flex-fatigue and viral penetration of natural rubber latex gloves before and after artificial aging,” **Journal of biomedical materials research**, Vol 63, 2002. pp. 739-45.
- [8] D. Walsh, M. Schwerin, R. Kisielewski, R. Kotz, M. Chaput and G. Varney, “Abrasion Resistance of Medical Glove Materials,” **Journal of Biomedical Materials Research**, Vol. 68, 2004. pp. 81-87.
- [9] J. Busfield, C. Deeprasertkul and A. Thomas, “The effect of liquids on the dynamic properties of carbon black filled natural rubber as a function of pre-strain,” **Polymer**, Vol 41, 2000. pp. 9219-9225.

- [10] C. C. Ho, T. Kondo, N. Muramatsu and H. Ohshima, "Surface structure of natural rubber latex particles from electrophoretic mobility data," **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 187, 1996. pp. 442-445.
- [11] ปกรณ์ โอภาประกาศิตและ มัณฑนา โอภาประกาศิต, เทคโนโลยียางพื้นฐาน (Online), 2555.  
Available: <http://www.rubbercenter.org/webboard/index.php?pack=show &id=18>
- [12] ชวลิตหุ่นแก้ว, การผลิตยางพาราและปาล์มน้ำมันส่วนส่งเสริมการผลิตไม้ผลไม้อื่นต้นและยางพารา (Online), 2555. Available: <http://agritech.doae.go.th/agri-media>
- [13] Thai fairs, รูปแบบของยางธรรมชาติ (Online), 2555. Available: <http://thai-fairs.wordpress.com>
- [14] เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังสี, การผลิตยางธรรมชาติ. พิมพ์ครั้งที่ 4. ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2547.
- [15] Science new, ยางธรรมชาติ (Natural Rubber) (Online), 2545. Available:  
[http://www.electron.rmutphysics.com/science news/index.php?option=com\\_content&task=view&id=141](http://www.electron.rmutphysics.com/science news/index.php?option=com_content&task=view&id=141)
- [16] C. Oraphin, Y. Yoshimasa, S. Krisda and K. Seiichi, "Protein-free natural rubber," **Colloid and Polymer Science**, Vol. 290, 2012. pp. 331-338.
- [17] P. Chaiyasat, C. Suksawad, T. Nuruk and A. Chaiyasat, "Preparation and characterization of nanocomposites of natural rubber with polystyrene and styrene-methacrylic acid copolymer nanoparticles," **eXPRESS Polymer Letters**, Vol. 6, No. 6, 2012. pp. 511-518.
- [18] D. C. Blackley, "Types of Latices" **Polymer Latices, Science and Technology**, Vol. 2, 2<sup>nd</sup> edition, Chapman and Hall, London. 1997, pp 450.
- [19] M. A. Huber, R. H. Holton and G. T. Terezhalmá, "Cost analysis of hand hygiene using antimicrobial soap and water versus an alcohol-based hand rub," **The Journal of Contemporary Dental Practice**, Vol. 7, 2006. pp. 1-15.
- [20] F. W. Perrella, and A. A. Gaspari, "Natural rubber latex protein reduction with an emphasis on enzyme treatment," **Methods Academic Press**, Vol. 27, 2002. pp. 77-86.

- [21] C. S. Chern, **Principle and applications of emulsion polymerization**. John Wiley & Sons, 2008.
- [22] P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**. West Sussex, John Wiley & Son, 1997.
- [23] T. Franca, L. Katharina and A. Markus, "Silica Nanoparticles as Surfactants and Fillers for Latexes Made by Miniemulsion Polymerization," **Langmuir**, Vol. 17, No. 19, 2001. pp. 5775-5780.
- [24] J. M. Asua, "Miniemulsion Polymerization," **Prog Polymer Science**, Vol. 27, 2002. pp. 1283-1346.
- [25] Z. Sheng-Wen, Z. Shu-Xue, W. Yu-Ming and W. Li-Min, "Synthesis of SiO<sub>2</sub>/Polystyrene Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization," **Langmuir**, Vol. 21, No. 6, 2005. pp. 2124-2128.
- [26] ประมวล ตั้งบริบูรณัรตน์, **พอลิเมอร์คอลลอยด์**. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ, ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล, 2545.
- [27] **Emulsion Polymerization** (Online), 2555. Available: [http://students.chem.tue.nl/ifp28/mdp\\_4/Pages/Emulsion%20Polymerization.htm](http://students.chem.tue.nl/ifp28/mdp_4/Pages/Emulsion%20Polymerization.htm)
- [28] Occupational Safety and Health Administration, **Potential for Sensitization and Possible Allergic Reaction to Natural Rubber Latex Gloves and Other Natural Rubber Products** (Online), 2008. Available: <http://www.osha.gov/dts/shib/shib012808.html>
- [29] อมร ไชยสตัย, "บทบาทของสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน," **วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา**, Vol. 17, No. 2, 2013. pp. 240-248.
- [30] S. Varghese and J. Karger-Kocsis, "Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates," **Polymer**, Vol. 44, No. 17, 2003. pp. 4921-4927.

- [31] K. Nair and A. Dufresne, "Crab shells chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites," **Biomacromolecules**, Vol. 4. 2003. pp. 657-665.
- [32] N. Rattanasom, T. Saowapark and C. Deeprasertkul, "Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler," **Polymer Testing**, Vol. 26, No. 3, 2007. pp. 369-377.
- [33] G. Zhao and S. E. Stevens, "Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion," **Biometals an international**, Vol. 11, 1998. pp. 27-32.
- [34] S. Ranimol, C. Ranganathaiah, V. Siby, J. Kuruvilla and T. Sabu, "Gas transport through nano and micro composites of natural rubber (NR) and their blends with carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latex membranes," **Polymer**, Vol. 47, No. 3, 2006. pp. 858-870.
- [35] C. Soon Wei, C. Chin Hua, and Z. Sarani, "Silver Nanoparticles - Graphene Oxide Nanocomposite for Antibacterial Purpose," **Advanced Materials Research**, Vol. 364, 2011. pp. 439-443.
- [36] S. A. Vorobyova, A. I. Lesnikovich and N. S. Sobal, "Preparation of silver nanoparticles by interphase reduction," **Physicochemical and Engineering Aspects**, Vol. 152, 1999. pp. 375-379.
- [37] Z. Li, Y. Li, X. F. Qian, J. Yin and Z. K. Zhu, "A Simple Method for Selective Immobilization of Silver Nanoparticles," **Applied Surface Science**, Vol. 250, 2005. pp. 109-116.
- [38] W. C. Bell and M. L. Myrick, "Preparation and Characterization of Nanoscale Silver Colloids by Two Novel Synthetic," **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 242, 2001. pp. 300-305.
- [39] J. Y. Fang, "Optical absorption of nanoscale colloidal silver: Aggregate band and adsorbate-silver surface band," **Journal of Chemical Physics**, Vol. 108, 1998. pp. 4315-4318.

- [40] D. S. Sally, B. Mozghan, J. Aravindan, V. R. Susan and A. B. Charles, "Synthesis and Study of Silver Nanoparticles," **Journal of Chemical Education**, Vol. 84, No. 2, 2007. pp. 322-325.
- [41] U. Klueh, V. Wagner, S. Kelly, A. Johnson and J. D. Bryers, "Efficacy of silver-coated fabric to prevent bacterial colonization and subsequent device-based biofilm formation," **Journal of Biomedical Materials Research**, Vol. 53, No. 6, 2000. pp. 621-631.
- [42] M. V. Thomas and K. Sunny , "Studies on the antimicrobial properties of colloidal silver nanoparticles stabilized by bovine serum albumin," **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Vol. 101, 2013. pp. 14-18.
- [43] J. R. Morones<sup>1</sup>, J. L. Elechiguerra<sup>1</sup>, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez and M. J. Yacaman, "The bactericidal effect of silver nanoparticles," **Nanotechnology**, Vol. 16, 2005. pp. 2346-2353.
- [44] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim and J. O. Kim, "A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*," **Journal of Biomedical Materials Research**, Vol. 52, 2000. pp. 662-668.
- [45] I. Nor, R. Azowa, R. Abdul, J. Maryam and D. Majid, "Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity," **International Journal of Nanomedicine**, Vol. 5, 2010. pp. 573-579.
- [46] S. Y. Yeo, H. J. Lee and S. H. Jeong, "Preparation of Nanocomposite Fibers for Permanent Effect," **Journal of Materials Science**, Vol. 38, 2003. pp. 2143-2147.
- [47] M. Zheng, M. Gu and Y. Jin, "Optical properties of silver-dispersed PVP thin film," **Materials Research Bulletin**, Vol. 36, 2001. pp. 853-859.

- [48] P. K. Khanna, N. Singh and S. Charan, "Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method," **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 93, 2005. pp. 117-121.
- [49] M. Adlim, A. b. Bakar and K. W. Liew, "Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity," **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 212, 2004. pp. 141-149.
- [50] P. Raveendran, J. Fu and S. L. Wallen, "Completely "green" synthesis and stabilization of metal nanoparticles," **American Chemical Society**, Vol. 125, 2003. pp. 13940-13941.
- [51] T. Sabu, O. Kristiina and M. Aji , "Cellulose nanofibres and cellulose nanowhiskers based natural rubber composites : Diffusion, sorption, and permeation of aromatic organic solvents," **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 124. 2012. pp. 1614-1623.
- [52] ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, **ฟิล์มยางธรรมชาติเติมด้วยอนุภาคนาโนของเงิน**. กรุงเทพฯ, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย, (Online), 2551. Available: [http://elibrary.trf.or.th/project\\_content.asp?PJID=RDG5050044](http://elibrary.trf.or.th/project_content.asp?PJID=RDG5050044)
- [53] K. C. Baranwal and H. L. Stephens, "The Rubber Division," **American Chemical Society**, Vol. 83, 2001. pp. 1614-1623.
- [54] C. Nakason, A. Kaesaman and P. Supasanthitikul, "The Grafting of maleic Anhydride onto natural rubber," **Polymer Testing**, Vol. 35, 2004. pp. 35-41.
- [55] C. Nakason, P. Wannavilai and A. Kaesaman, "Effect of vulcanization system on properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends," **Polymer Testing**, Vol. 25, 2006. pp. 34-41.
- [56] T. Kochthongrasamee, P. Prasassarakich and S. Kiatkamjornwong, "Effects of redox initiator on graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber," **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 101, 2006. pp. 2587-2601.

- [57] W. Kangwansupamonkon, R. G. Gilbert and S. Kiatkamjornwong, "Modification of Natural Rubber by Grafting with Hydrophilic Vinyl Monomers," **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 206, .2005. pp. 2450-2460.
- [58] R. S. Lehrle and S. L. Willist, "Modification of natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile," **Polymer**, Vol. 38, No. 24, 1997, pp. 5937-5946.
- [59] W. Arayaprane and G. L. Rempel, "Preparation of a natural rubber core/polymer shell in a nanomatrix by graft copolymerization," **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 110, 2008. pp. 2475-2482.
- [60] V. George, I. J. Britto, and M. S. Sebastian, "Studies on radiation grafting of methyl methacrylate onto natural rubber for improving modulus of latex film," **Radiation Physics and Chemistry**, Vol. 66, 2003. pp. 367-372.
- [61] A. Bogner, A. Guimaraes, R. C. O. Guimaraes, A. M. Santos, G. Thollet, P. H. Jouneau, and C. Gauthier, "Grafting characterization of natural rubber latex particles: wet-STEM imaging contributions," **Colloid and Polymer Science**, Vol. 286, 2008. pp. 1049-1059.
- [62] S. H. C. Man, A. S. Hashim and H. M. Akil, "Properties of styrene-methyl methacrylate grafted DPNR latex at different monomer concentrations," **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 109, 2008. pp. 9-15.
- [63] A. L. Da Roz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini and A. A. S. Curvelo, "The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing," **Carbohydrate Polymers**, Vol. 63, 2006. pp. 417-424.
- [64] I. Arvanitoyannis, I. Kolokuris, A. Nakayama and S.mAiba, "Carbohydrate," **Polymer**, Vol. 34, 1997. pp. 291-302.

- [65] P. S. Curti, G. J. Vidotti, A. F. Rubira and E. C. Muniz, "Some kinetic parameters of the degradation of natural rubber," **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 79, 2003. pp. 325-331.
- [66] F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber," **Academic Press**, New York, 1978. pp. 633.
- [67] H. M. D. Costa, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes and C. R. G. Furtado, "Mechanical and dynamic mechanical properties of rice husk ash-filled natural rubber compounds," **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 83, 2002. pp. 2331-2346.
- [68] N. Sombatsompop, S. Thongsang, T. Markpin and E. J. Wimolmala, "Fly ash particles and precipitated silica as fillers in rubbers. Untreated fillers in natural rubber and styrene-butadiene rubber compounds," **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 93, 2004. pp. 2119-2130.
- [69] สุพรรณมา มุสิกะเจริญ, นาโนคอมโพสิตของท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นและลวดนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์กับยางธรรมชาติ, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท. ฟิลิกส์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2552.
- [70] S. Varghese and J. Karger-Kocsis, "Melt-compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin," **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 91, 2004. pp. 813-819.
- [71] K. Nair and A. Dufresne, "Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites," **Biomacromolecules**, Vol. 4, 2003. pp. 666-674.
- [72] K. Nair, A. Dufresne, A. Gandini and M. Belgacem, "Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites," **Biomacromolecules**, Vol. 4, 2003. pp. 1835-1842.
- [73] Z. Peng, L. X. Kong, S. D. Li, Y. Chen and M. F. Huang, "Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites : its preparation and characterization," **Composites Science and Technology**, Vol. 67, 2007. pp. 3130-3139.



- [74] M. Okubo, K. Ichikawa, M. Tsujihiro and Y. He, "Production of anomalous polymer microspheres having uneven surfaces by "stepwise" heterocoagulation technique," **Colloid and Polymer Science**, Vol. 268, 1990. pp. 791-796.
- [75] M. Okubo, Y. Lu and Z. Wang, "Nucleation and growth processes in the colloidal crystallization of silica spheres in the presence of sodium chloride as studied by reflection spectroscopy," **Colloid and Polymer Science**, Vol. 277, 1999. pp. 191-196.
- [76] L. Hong, H. Jeannie, P. Alexei and K. Eugenia, "From Heterocoagulated Colloids to Core-Shell Particles," **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 255, 2002. pp. 119-128.
- [77] U. Paiphansiri and P. Tangboriboonrat, "Prevalcanisation of Skim Latex Morphology and Its Use in Natural Rubber Based Composite Material," **Colloid and Polymer Science**, Vol. 284, 2005. pp. 251-257
- [78] H. Li and E. Kumacheva, "Core-shell Particles with Conductive Polymer Cores," **Colloid and Polymer Science**, Vol. 281, 2003. pp. 1-9
- [79] M. Okubo and Y. lu, "Estimation of Surface Morphology of Composite Polymer Particles Prepared by The Stepwise Heterocoagulation Method with Zeta-potential Measurement," **Colloid and Polymer Science**, Vol. 276, 1998. pp.282-285.
- [80] M. Okubo, Y. lu and Z. Wang, "Analysis of Stepwise Heterocoagulation for The Preparation of Soft Core/Hard Shell Composite Polymer Particles," **Colloid and Polymer Science**, Vol. 277, 1999. pp.77-82.
- [81] X. Zong-ming, Z. Qing-bo, P. L. Hema, C. L. Vicki, and A. J. J Pedro, "Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles," **American Chemical Society**, Vol. 12, 2012. pp. 4271-4275.





## Heterocoagulation of Natural Rubber Latex and Poly[Styrene-co-2-(Methacryloyloxy) Ethyl Trimethylammonium Chloride] Nanoparticles

S. Promdsorn<sup>1</sup>, P. Chaiyasat<sup>1</sup>, A. Chaiyasat<sup>1,a,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of  
 Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

<sup>a</sup>a\_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

**Keywords:** Polymer Nanocomposite, Natural Rubber, Heterocoagulation

**Abstract.** In this work, the heterocoagulation of natural rubber latex (NRL) with polymer nanoparticles having positive charge on their surfaces was studied to prepare polymer nanocomposite. Firstly, poly[styrene-co-2-(methacryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride] (P(S-QDM)) nanoparticles were prepared by emulsifier-free emulsion polymerization at 80 °C for 8 hours using azobisisobutylamide dihydrochloride (AIBA) as initiator. The size (211 nm) of P(S-QDM) particles was measured by dynamic light scattering (DLS). Secondly, the P(S-QDM) emulsion was mixed with NRL at the pH of 9 where the P(S-QDM) and NRL surfaces presented positive (+77.6 mV) and negative (-49.3 mV) charges, respectively. The polymer nanocomposite where P(S-QDM) adsorbed on the NRL surface by electrostatic interaction was characterized with scanning electron microscope, thermogravimetric analyzer and DLS.

### Introduction

Polymer composite particles having heterogeneous structure such as core-shell can be produced by heterocoagulation technique. This technique is the common interaction of small and large particles having different nature upon collision. The small particles adsorb onto the larger particle surface with various forces such as electrostatic, hydrophobic and secondary molecular interactions as hydrogen bond[1]. It is well known that the conventional blending such as melting process and the reinforcement materials needed more energy and time because of the preparation of pre-grafted polymer for use as a compatibilizer. Thus the heterocoagulation is useful to prepare polymer composite because the polymers were directly blended in the emulsion state which would consume less energy and time without grinding. Generally, it can be used to prepare various polymer composites such as inorganic-inorganic [2], inorganic-organic [3] and organic-organic [4] composites. Moreover, to improve NR properties (oil and ozone-resistance and mechanical properties), nanocomposites including NR and inorganic or polymer nanoparticles have also been prepared by this technique. It is simple and appropriate to control the good properties of both polymers by adding small amount of nanoparticle to NRL. In the previous work [5], to increase NRL film strength, we have successfully used Poly(styrene-methacrylic acid) [P(S-MAA)] and Polystyrene (PS) having negative charge (mainly derived from potassium persulfate initiator) on their surfaces to blend with NRL in the emulsion state at acidic condition (pH 1) where NRL surface showed positive charge derived from protein-lipid. At pH of 10, the NRL surface was firstly adsorbed with nonionic emulsifier (Tween 80) and blended with vinyl polymer particles before

gradually decrease the pH (10) to acidic condition (pH 1). However, the colloidal property of the obtained polymer nanocomposite seems to be unstable and some of polymer nanoparticles precipitated with long term storage. The positive charge (dissociation of weak base as amino group) of NRL at pH of 1 was only +17.1 where NRL could not maintained the colloidal property and have less dynamic to interact with the negative charge of the polymer nanoparticles. Consequently, some of polymer nanoparticles desorbed from the nanocomposite and NRL thus seemed to be aggregated.

To overcome this problem, in this work, the polymer nanocomposite was prepared by blending of NRL and P(S-QDM) at the alkaline condition where they have strongly negative and positive charges, respectively. The obtained polymer nanocomposite was expected to be good colloidal property with long term storage.

### Experimental Procedure

The polymer nanoparticles were prepared by emulsifier-free emulsion polymerization as the condition listed in Table 1. The polymerization was carried out at 80 °C with stirring rate at 200 rpm. The monomer (30 g of S and QDM)) and water (250 g) were charged into the reactor and then purged with N<sub>2</sub> for 30 min. The polymerization was initiated by the addition (20 g) of AIBA aqueous solution (1.2 wt % of monomer). The nanocomposites of NR/P(S-QDM) were prepared with heterocoagulation technique according to the following procedures. The pH of NRL aqueous dispersion (solid content of about 10 %wt) containing Tween 80 emulsifier (6 %wt of NR) was adjusted from approximately 11 to 2 with 0.3 M HCl. The P(S-QDM) nanoparticle aqueous dispersion (10 %wt at pH 2) was gradually dropped to the NR solution with gentle mechanical stir. The polymer composites of NR/P(S-QDM) were obtained when the pH of the mixture solutions were adjusted to 9 by the addition of 0.3 M NaOH. The blending ratio was determined relating to the theoretical number (N<sub>max</sub>) which is the maximum number of small particle [P(S-QDM)] to form a close-packed in a monolayer on a large particle (NRL) as given by Equation (1) shown below.

$$N_{\max} = (2\pi/3) \times [(R_L + R_S)/R_S]^2 \quad (1)$$

R<sub>L</sub>: radius of the large particle; R<sub>S</sub>: radius of the small particle

**Table 1** Recipe for the preparation of P(S-QDM) nanoparticles by emulsifier-free emulsion polymerization

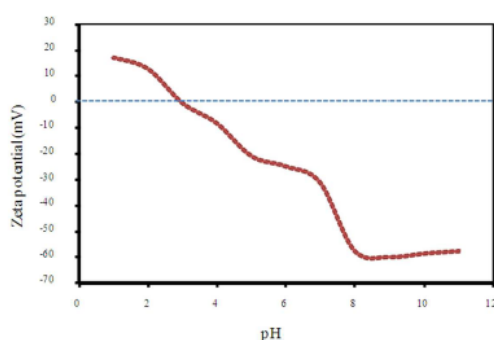
Ingredients	P(S-QDM)
S (g)	13.5
QDM (g)	1.5
AIBA (mg)	60.0
H <sub>2</sub> O (g)	135.0

200 rpm, 80°C, 8 hr., purged by N<sub>2</sub>

### Results and Discussion

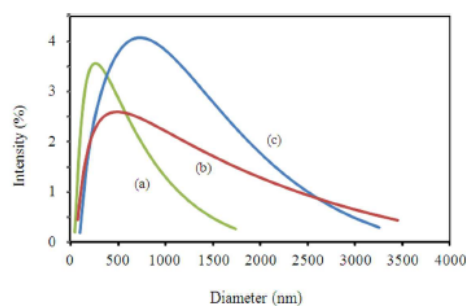
**Polymer nanoparticles.** P(S-QDM) nanoparticles with a diameter of 211 nm prepared by emulsifier-free emulsion polymerization were spherical particles as shown in Fig. 3a. Narrow particle size distribution (Fig. 2a) was obtained which is the characteristic of polymer particle obtained from emulsifier-free emulsion polymerization whereas emulsifier-present give broader distribution. The quite small polymer particle was obtained because the particle is not only stabilized with electrostatic repulsion of amino group generated from AIBA initiator but also with quaternary ammonium cation existed in QDM molecules. Then, the positive charge (pH 3) about +77.6 mV was presented on their surface.

**Polymer nanocomposites.** To prepare composite polymer with heterocoagulation technique where the smaller particle was adsorbed on the larger particle using the electrostatic interaction, both particle surfaces should have the opposite charge. This technique required the larger particle as core and smaller particle as shell. As measured by DLS, the size of NRL is approximately 388 nm whereas the P(S-QDM) particle is about 211 nm. Therefore, NRL and P(S-QDM) were expected to be a core and a shell, respectively. Due to the presence of the positive charge of smaller particles derived from both ammonium ion existed in QDM molecules and amino group of AIBA, NRL surface should contain the negative charge in order to achieve the blending.



**Fig. 1** Zeta potential of NRL adsorbed with nonionic emulsifier at various pH

Generally, NRL surface is covered by protein molecules containing carboxyl and amino groups showing different charges depending on its pH. The result obtained from Fig. 1 (NRL surface charge at various pH) showed that at the pH 2.95, named isoelectric point, there is no ionization of the functional groups where the charge of NRL is zero. The negative charge will be obtained by carboxyl group ionization when the pH is higher than the isoelectric point. Before charge measurement, nonionic emulsifier (Tween 80) was added to NRL emulsion to maintain the colloidal stability of NRL throughout the experiment especially at the pH giving less charge or neutral. It was found that pH higher than 8 reached the maximum negative charge (-57.0 mV). The particles usually can maintain colloidal property via their surface charges having either lower of -30 or higher of +30 mV. Therefore, in this work pH of 9 was selected for the further blending condition.

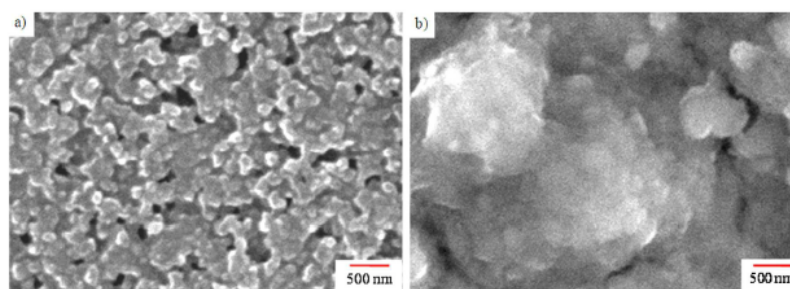


**Fig. 2** Particle size distributions of P(S-QDM) nanoparticle prepared by emulsifier-free emulsion polymerization (a); NRL (b) and NR/P(S-QDM) prepared by heterocoagulation (c)

For the blending of NRL and P(S-QDM), they were mixed at the pH where their surfaces gave the same charge and then change the pH to the optimum condition where both polymers show the opposite charge to prevent the aggregation. Therefore, firstly, the emulsion of P (S-QDM) at pH 1



was added to NRL emulsion (pH 1). Secondly, the pH of the mixing emulsion was adjusted to 9 where NRL and nanoparticle surfaces show negative and positive charges, respectively. The nanoparticle would gradually adsorb on NRL particles during the increasing of the pH with good control. Finally, the composite polymer (NR/P(S-QDM) where NRL particle is core and nanoparticle is shell dispersed in aqueous medium was formed. The composite polymer of NR/P(S-QDM) was successfully prepared by heterocoagulation as the particle size distribution of the blending dispersions of NRL and polymer nanoparticles is larger than those of the host NRL and P(S-QDM) as shown in Fig 2. The prepared composite polymer was observed with SEM as shown in Fig. 3b. SEM micrograph of the prepared composite polymer showed that the P(S-QDM) particles are adsorbed on NRL surface as nano-cluster. This confirms that NR/P(S-QDM) nanocomposite was successfully prepared by the heterocoagulation technique.



**Fig. 3** SEM micrographs of P(S-QDM) nanoparticles prepared by emulsifier-free emulsion polymerization (a) and NR/P(S-QDM) nano-cluster prepared by heterocoagulation (b)

### Conclusions

The NR/P(S-QDM) nanocomposite was successfully prepared with a simply blending as heterocoagulation. The polymers were mixed in aqueous dispersed phase at pH of 9 where the NRL and P(S-QDM) surfaces gave strongly negative and positive charges, respectively. The adsorption of polymer nanoparticles on NRL surface was taken place via electrostatic interaction resulting in the formation of the composite polymer of NR/P(S-QDM). The obtained nanocomposite was confirmed by DLS measurement where the particle size of polymer nanocomposite was higher than those of the original NRL and P(S-QDM). In addition, the adsorption of P(S-QDM) on NRL surface as nano-cluster was observed by SEM.

### Acknowledgement

This work was supported by The National Research Council, Thailand (No. 23666).

### References

- [1] R.F.A. Teixeira and S.A.F. Bon: *Adv Polym Sci.* Vol. 233 (2010), p.19
- [2] J. Han and E. Kumacheva: *Langmuir.* Vol. 17 (2001), p.7912
- [3] M.S. Fleming, T.K. Mandal and D.R. Walt: *Chem Mater.* Vol. 13 (2001), p.2210
- [4] J.S. Kim, J.H. Yun, I. Kim and S.E. Shim: *J Ind Eng Chem.* Vol. 17 (2011), p.325
- [5] D. Supatimusro, C. Suksawad, T. Nuruk, P. Chaiyasat and A. Chaiyasat: *J Ind Eng Chem.*, submitted.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวสุภาพร พรหมสร
วัน เดือน ปี	13 พฤศจิกายน 2530
ที่อยู่	108 หมู่ 1 ตำบลคลองหก อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
การศึกษา	สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ปี พ.ศ. 2552
ประสบการณ์ทำงาน	พ.ศ. 2552-2553 ผู้ช่วยนักวิจัย สถาบันวิจัยเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

