

การเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์เพื่อปรับปรุงลักษณะการคงรูปและสมบัติเชิงกลของ
ยางธรรมชาติที่ผ่านวัลคะไนเซชัน

นายสุรชัย สิริพิพัฒน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

PREPARATION OF NANO ZINC OXIDE FOR IMPROVEMENT OF
CURE CHARACTERISTICS AND MECHANICAL PROPERTIES OF
NATURAL RUBBER VULCANIZATE

Mr. Surachai Siripipat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์เพื่อปรับปรุงลักษณะการคงรูป และสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่ผ่านวัลคะไนเซชัน
โดย	นายสุรชัย สิริพิพัฒน์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พฤชาพร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิณชี่ระนันท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.พงษ์ธร แซ่อู่)

สุรัชย์ สิริพิพัฒน์ : การเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์เพื่อปรับปรุงลักษณะการคงรูปและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่ผ่านวัลคະไนเซชัน. (PREPARATION OF NANO ZINC OXIDE FOR IMPROVEMENT OF CURE CHARACTERISTICS AND MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER VULCANIZATE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ.ดร.คุณากร ภูจินดา, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ.ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, 93 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์จาก 3 วิธี คือ วิธีสลายตัวทางความร้อน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซล-เจล จากการเตรียมพบว่ากระบวนการโซล-เจลให้นาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด โดยอยู่ในช่วง 6 ถึง 14 นาโนเมตรและให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 30 ถึง 45 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อนำซิงก์ออกไซด์ไปผสมเป็นตัวกระตุ้นในน้ำยางธรรมชาติและทำการตกตะกอนให้เป็นยางแห้ง พบว่านาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจลมีการกระจายตัวในยางแห้งที่ดีกว่าซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า น้ำยางแห้งที่ได้ไปผสมเคมียางทดสอบลักษณะการคงรูป ผ่านกระบวนการคงรูปด้วยกำมะถัน ทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติความแข็ง เมื่อใช้ซิงก์ออกไซด์ผสมในยางปริมาณ 5 พีเอชอาร์และทำการทดสอบ พบว่านาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ให้ค่าแรงบิดสูงสุดที่มากกว่า อัตราปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่น้อยกว่า สมบัติแรงดึงและสมบัติความแข็งที่ดีกว่าซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า ในขณะที่เมื่อใช้นาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ปริมาณ 2 พีเอชอาร์ พบว่าให้ค่าสมบัติต่างๆ ใกล้เคียงกับการใช้ซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า 5 พีเอชอาร์

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2554.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5272601623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : nano zinc oxide / natural rubber / cure characteristics

SURACHAI SIRIPIPAT : PREPARATION OF NANO ZINC OXIDE FOR IMPROVEMENT OF CURE CHARACTERISTICS AND MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER VULCANIZATE. ADVISOR : KUNAKORN POOCHINDA, Ph.D., CO-ADVISOR : ASST.PROF. SIRILUX POOMPRADUB, Ph.D., 93 pp.

In this research, nano zinc oxide was synthesized by 3 methods : thermal decomposition, hydrothermal and sol-gel. The synthesized ZnO from sol-gel method had the smallest particle size, ranging from 6 to 14 nm, and had the specific surface area in the range of 30-45 m²/g. This ZnO was used as activator and had been mixed with natural rubber latex and then precipitated. The dispersion of prepared ZnO was observed to be more uniform in comparison with the commercial ZnO. After mixing process, the cure characteristics and mechanical properties of natural rubber were determined. It was found that the prepared ZnO gave higher maximum torque, hardness, tensile strength as well as reversion resistance than the commercial ZnO, when used at 5 phr. It was also found that 2 phr of prepared ZnO gave equivalent curing and mechanical properties compared to one containing 5 phr of commercial ZnO in natural rubber.

Department :.....Chemical Technology..... Student's Signature.....
 Field of Study :.....Chemical Technology..... Advisor's Signature.....
 Academic Year :.....2011..... Co-advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของอาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ที่ปรึกษา ที่ได้กรุณาให้ความรู้ แนวคิด และคำแนะนำต่างๆ ในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้ และขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือที่ดีตลอดมา

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา วิทยะธีระนันท์ และ ดร.พงษ์ธร แซ่อู๋ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเคมีปิโตรเลียมเคมีและวัสดุ อีกทั้งบัณฑิตศึกษาจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินในการทำวิทยานิพนธ์ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบพระคุณ นักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ และให้คำแนะนำในการวิเคราะห์ข้อมูลต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่คอยดูแล ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคน รวมทั้งนายสุกิตติ อูทิสวรรณกุล นายชัยณรงค์ หาญชนะ นายชัชชัย ชีวีวัฒน์ นายชัยยุทธ์ บุรณะเทพภรณ์ นายสรารุณี คงมันทวีทรัพย์ นายยศสวัสดิ์ พิเชียรสุนทร นายกฤตย์ งามเลิศโกคิน ที่ให้กำลังใจช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอมอบความดีทั้งหมดที่เกิดจากงานวิจัยนี้ให้แก่ทุกท่านที่กล่าวมาแล้วข้างต้น และที่ยังไม่ได้เอ่ยนามมา ณ โอกาสนี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 บทนำ.....	5
2.2 การสังเคราะห์.....	6
2.2.1 กระบวนการซ่อม.....	6
2.2.2 กระบวนการตรง.....	10
2.2.3 วิธีสลายตัวทางความร้อน.....	12
2.2.4 วิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	13
2.2.5 วิธีโซล-เจล.....	14
2.3 สมบัติของซิงก์ออกไซด์.....	16
2.3.1 โครงสร้างผลึก.....	16
2.3.2 ความเป็นพิษ.....	17
2.3.3 สันฐานวิทยาของอนุภาคซิงก์ออกไซด์.....	18
2.4 การนำซิงก์ออกไซด์มาใช้ในด้านต่างๆ.....	19

2.4.1	อุตสาหกรรมยาง.....	19
2.4.2	อุตสาหกรรมเซรามิกและคอนกรีต.....	20
2.4.3	อุตสาหกรรมสีและการเคลือบ.....	21
2.5	ยางธรรมชาติ.....	21
2.5.1	โครงสร้างของยางธรรมชาติ.....	22
2.5.2	น้ำยางธรรมชาติ.....	22
2.5.3	สารเคมียาง.....	23
2.5.3.1	สารทำให้ยางคงรูป.....	24
2.5.3.2	สารตัวเร่ง.....	25
2.5.3.3	สารกระตุ้น.....	25
2.5.3.4	สารตัวเติม.....	25
2.5.4	การผสมยางกับสารเคมี.....	26
2.5.4.1	เครื่องบดผสมระบบปิด.....	26
2.5.4.2	เครื่องบดผสมระบบเปิด.....	26
2.5.5	การขึ้นรูปและคงรูปยาง.....	28
2.5.5.1	การใช้แม่พิมพ์.....	28
2.5.5.2	การอัดผ่านดาบ.....	29
2.5.6	สมบัติพื้นฐานของยาง.....	29
2.5.6.1	สมบัติของยางคอมปาวด์.....	30
2.5.6.2	สมบัติของยางคงรูป.....	30
2.5.6.2.1	ความแข็ง.....	30
2.5.6.2.2	สมบัติแรงดึง.....	31
2.5.7	การทดสอบสมบัติของยาง.....	33
2.5.7.1	การทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์.....	33
2.5.7.1.1	สภาพพลาสติก.....	33
2.5.7.1.2	ลักษณะการคงรูป.....	33
2.5.7.2	การทดสอบสมบัติของยางคงรูป.....	35
2.5.7.2.1	การทดสอบวัดความแข็ง.....	35
2.5.7.2.2	การทดสอบสมบัติแรงดึง.....	36

2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	38
บทที่ 3 วิธีดำเนินการทดลอง.....	40
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	40
3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์.....	40
3.1.2 เครื่องมือสำหรับทดสอบการสลายตัวของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตและ เครื่องมือสำหรับทดสอบนาโนซิงก์ออกไซด์	41
3.1.3 เครื่องมือผสมและขึ้นรูปยาง.....	41
3.1.4 เครื่องมือทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่ผ่านการขึ้นรูป.....	41
3.2 สารเคมี.....	42
3.3 การเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์.....	42
3.4 การทดสอบการสลายตัวของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตและการทดสอบนาโน ซิงก์ออกไซด์	44
3.4.1 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรต.....	44
3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD.....	44
3.4.3 การวัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่องTEM.....	44
3.4.4 การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่อง Surface area and porosity analyzer.....	44
3.4.5 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM.....	44
3.5 การผสมยางธรรมชาติ ทดสอบลักษณะการคงรูป ขึ้นรูปยาง และทดสอบ สมบัติของยางธรรมชาติ.....	45
3.5.1 การผสมยางธรรมชาติ.....	45
3.5.2 การทดสอบลักษณะการคงรูป.....	45
3.5.3 การขึ้นรูปยาง.....	45
3.5.4 การทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติ.....	45
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	48
4.1 ผลการวิเคราะห์ซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า.....	48
4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์..	48

4.1.2 ผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและเครื่องวัดพื้นที่ผิว จำเพาะ.....	49
4.2 ผลการวิเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีสลายตัวทางความร้อน.....	49
4.2.1 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของซิงก์แอซีเตตไดไฮเดรต.....	49
4.2.2 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	50
4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของ รังสีเอ็กซ์.....	50
4.2.2.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	51
4.3 ผลการวิเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	54
4.3.1 ผลของพีเอชในการทำปฏิกิริยา.....	54
4.3.1.1 ปฏิกิริยาการเกิดซิงก์ออกไซด์.....	54
4.3.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของ รังสีเอ็กซ์.....	54
4.3.1.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	55
4.3.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	57
4.3.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	57
4.4 ผลการวิเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจล.....	59
4.4.1 ผลของพีเอชในการทำปฏิกิริยา.....	59
4.4.1.1 ปฏิกิริยาการเกิดซิงก์ออกไซด์.....	59
4.4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของ รังสีเอ็กซ์.....	61
4.4.1.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	62
4.4.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	64
4.4.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	64
4.5 เปรียบเทียบการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ทั้ง 3 วิธี.....	66
4.6 ผลการศึกษาการนำซิงก์ออกไซด์ไปใช้ในยางธรรมชาติ.....	68
4.6.1 ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของซิงก์ออกไซด์ในเนื้อยางธรรมชาติที่ ผ่านตะกอนด้วยเมทานอล.....	68

4.6.2 ผลการวิเคราะห์เชิงธรรมชาติที่ผสมสารที่ทำให้ยางคงรูปด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคื่อนที่.....	69
4.6.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการคงรูป.....	75
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	77
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	77
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	78
รายการอ้างอิง.....	79
ภาคผนวก	84
ภาคผนวก ก.....	85
ภาคผนวก ข.....	87
ภาคผนวก ค.....	90
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	93

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	คุณสมบัติของซิงก์ออกไซด์เกรดต่างๆ ตามมาตรฐาน ASTM D4295-89.....	8
2.2	หน้าที่ของอโตเคลฟในแต่ละตำแหน่ง.....	13
2.3	อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของโซล-เจล.....	16
2.4	ส่วนประกอบและปริมาณสารต่างๆ ในน้ำยางธรรมชาติ.....	23
2.5	มาตรฐานต่างๆ ที่นิยมใช้ในการทดสอบสมบัติยาง.....	33
4.1	ข้อดีข้อเสียของการเตรียมซิงก์ออกไซด์ทั้ง 3 วิธี.....	66
4.2	สมบัติของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมที่ภาวะต่างๆ.....	67
4.3	ค่าที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคื่อนที่ของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า ซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อน และนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลที่พีเอชต่างๆ ในปริมาณ 5 พีเอชอาร์ และผสมสารที่ทำให้ยางคงรูป.....	72
4.4	สมบัติของยางธรรมชาติหลังผ่านกระบวนการคงรูป.....	75
ค-1	เปรียบเทียบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	92

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงก์ออกไซด์จากกระบวนการอัด.....	9
2.2	ผลของอุณหภูมิและองค์ประกอบของแก๊ส ที่ความดันบรรยากาศที่มีผลต่อความดันย่อยของซิงก์ (ในรูปแก๊ส) (ในหน่วยบรรยากาศ) การลดลงของอุณหภูมิหรืออัตราส่วนระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนไดออกไซด์แสดงให้เห็นถึงการลดลงของความดันย่อย เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้น.....	11
2.3	แผนภาพของกระบวนการ Waelz.....	12
2.4	ออดิโอเคลฟ (ซ้าย) และส่วนประกอบภายใน (ขวา).....	13
2.5	การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล.....	14
2.6	ขั้นตอนต่างๆ ในวิธีโซล-เจล.....	15
2.7	ซิงก์ออกไซด์โครงสร้างต่างๆ (ก) คิวบิกรีดอกซอลด์ (ข) คิวบิกซิงก์เบลนด์ และ (ค) เฮกซะโกนอล เวิร์ทไซด์ โดยสี่เทาแทนอะตอมของออกซิเจน และสี่ดำแทนอะตอมของซิงก์.....	17
2.8	สัณฐานวิทยาแบบต่างๆ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงก์ออกไซด์.....	18
2.9	สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ.....	22
2.10	เครื่องบดผสมระบบปิด.....	27
2.11	เครื่องบดผสมระบบเปิด.....	27
2.12	การขึ้นรูปโดยแม่พิมพ์แบบต่างๆ (ก) แบบอัด (ข) แบบกึ่งฉีดและ (ค) แบบฉีด...	28
2.13	ขั้นตอนทดสอบและหวักดแบบต่างๆ สำหรับวัดค่าความแข็ง.....	31
2.14	ตัวอย่างของเส้นกราฟที่ได้จากการทดสอบสมบัติแรงดึง.....	32
2.15	ลักษณะการคงรูปที่ได้จากเครื่อง ODR.....	34
2.16	ลักษณะเครื่อง MDR.....	35
2.17	รูปร่างของขั้นตอนทดสอบสำหรับทดสอบสมบัติแรงดึงรูปดัมเบลล์และรูปวงแหวน...	36
2.18	รูปร่างขั้นตอนทดสอบรูปดัมเบลล์แบบต่าง ตามมาตรฐาน ASTM D412.....	37

ภาพที่	หน้า
2.19	ตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของยาง..... 37
3.1	แผนภาพการเตรียมซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อน..... 42
3.2	แผนภาพการเตรียมซิงก์ออกไซด์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล..... 43
3.3	แผนภาพการเตรียมซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล..... 43
3.4	ขั้นตอนทดสอบรูปแบบดัมเบลล์..... 46
4.1	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า..... 48
4.2	รูปร่างและขนาดของซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า..... 49
4.3	การสลายตัวของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตจากเครื่อง thermal gravimetric analyzer..... 50
4.4	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ (ก) 500 (ข) 600 และ (ค) 700 องศาเซลเซียส..... 51
4.5	สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ซ้าย) รูปร่างและขนาดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ขวา) ของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีสลายตัวทางความร้อนโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ (ก) 500 (ข) 600 และ (ค) 700 องศาเซลเซียส..... 52
4.6	สัณฐานวิทยาของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรต..... 53
4.7	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และที่พีเอชเท่ากับ (ก) 7 (ข) 8 (ค) 9 และ (ง) 10..... 55
4.8	สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ซ้าย) รูปร่างและขนาด จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ขวา) ของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และที่พีเอชเท่ากับ (ก) 7 (ข) 8 (ค) 9 และ (ง) 10..... 56
4.9	รูปร่างและขนาดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของซิงก์ออกไซด์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล พีเอชเท่ากับ 9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 130 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น (ก) 1.5 (ข) 3 และ (ค) 6 ชั่วโมง..... 57

ภาพที่

4.10	รูปร่างและขนาดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่พีเอชเท่ากับ 9 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1.5 ชั่วโมง และเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น (ก) 110 (ข) 120 และ (ค) 130 องศาเซลเซียส.....	58
4.11	ขั้นตอนการก่อตัวของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ (ก) สารละลายของซิงก์แอซีเตต ไดไฮเดรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ข) ตะกอนสีขาวของซิงก์ไฮดรอกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นหลังจากเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ค) การแยกตัวของซิงก์ออกไซด์และการรวมตัวที่ยังไม่สมบูรณ์ของซิงค์ออกไซด์ก่อนเกิดเป็นซิงก์ออกไซด์ (ง) อนุภาคซิงก์ออกไซด์ และ (จ) การรวมตัวของซิงก์ออกไซด์เพื่อเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์.....	60
4.12	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้เตรียมจากวิธีโซล-เจล โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และที่พีเอชเท่ากับ (ก) 7 (ข) 8 (ค) 9 และ (ง) 10.....	61
4.13	สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ซ้าย) รูปร่างและขนาดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ขวา) ของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และที่พีเอชเท่ากับ (ก) 7 (ข) 8 (ค) 9 และ (ง) 10.....	63
4.14	รูปร่างและขนาดกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลที่พีเอชเท่ากับ 7 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ (ก) 3 (ข) 6 (ค) 12 (ง) 24 และ (จ) 48 ชั่วโมง.....	64
4.15	รูปร่างและขนาดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลที่พีเอชเท่ากับ 7 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง และเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น (ก) 30 (ข) 40 (ค) 50 และ (ง) 60 องศาเซลเซียส.....	65

ภาพที่	ณ หน้า	
4.16	<p>สัณฐานวิทยา (ซ้าย) และการกระจายตัวของอนุภาคซึ่งก็ด้วยเทคนิค x-ray elemental mapping (ขวา) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเนื้อเยื่อธรรมชาติที่ผ่านการตกตะกอนด้วยเมทานอลที่มี (ก) ซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและ (ข) นาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีไฮล-เจลพีเอชเท่ากับ 7 ผสมอยู่.....</p>	69
4.17	<p>ลักษณะการคงรูปจากเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคื่อนที่ของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าและซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส ในปริมาณ 5 พีเอชอาร์ และผสมสารที่ทำให้ยางคงรูป.....</p>	70
4.18	<p>ลักษณะการคงรูปจากเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคื่อนที่ของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าและนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีไฮล-เจลที่พีเอชต่างๆ ในปริมาณ 5 พีเอชอาร์ และผสมสารที่ทำให้ยางคงรูป.....</p>	71
4.19	<p>ลักษณะการคงรูปจากเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคื่อนที่ของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าปริมาณ 5 พีเอชอาร์ เปรียบเทียบกับนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีไฮล-เจลที่พีเอชเท่ากับ 7 ในปริมาณ 2 พีเอชอาร์ และผสมสารที่ทำให้ยางคงรูป.....</p>	74
ข-1	<p>การเกิดรังสีเอ็กซ์ (ก) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชนทำให้อิเล็กตรอนในชั้นของอะตอมหลุดออกไป (ข) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมคายรังสีเอ็กซ์ออกมา.....</p>	87
ข-2	<p>ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี.....</p>	88
ข-3	<p>องค์ประกอบของเครื่องมือ powder x-ray diffractometer.....</p>	89
ค-1	<p>ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....</p>	91
ค-2	<p>ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....</p>	91

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

กระบวนการคงรูปร่างหรือการวัลคาไนเซชัน (vulcanization) เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนจากยางดิบ (raw rubber) ไปเป็นยางสุกหรือยางคงรูป (vulcanized rubber) โดยกระบวนการคงรูปร่างนั้นจะทำให้ยางมีโครงสร้างโมเลกุลแบบโครงข่าย 3 มิติ (3-dimensional network) หรือที่เรียกว่า การเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ยางคงรูปที่ได้จึงมีความยืดหยุ่นและเสถียรภาพมากขึ้น ในกระบวนการคงรูปร่างนั้น นอกจากจะใส่สารเคมีที่ทำให้ยางคงรูป (vulcanizing agent) และตัวเร่ง (accelerators) แล้วยังนิยมใส่สารกระตุ้น (activators) เพื่อเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาคงรูปซิงก์ออกไซด์ (zinc oxide) ถือเป็นสารกระตุ้นที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในปฏิกิริยาการคงรูปด้วยกำมะถัน (sulfur vulcanization) โดยซิงก์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับกรดสเตียริกเกิดเป็นซิงก์สเตียเรตที่สามารถละลายได้ในยาง แต่เนื่องจากซิงก์ออกไซด์กระจายตัวค่อนข้างยากในตัวกลางยาง จึงมักรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนเมื่ออยู่ในยาง ทำให้ผิวสัมผัสระหว่างซิงก์ออกไซด์กับตัวเร่งลดลง ผลที่ได้คือประสิทธิภาพในการคงรูปต่ำและคุณภาพยางที่ได้ไม่สม่ำเสมอ การปรับปรุงประสิทธิภาพของซิงก์ออกไซด์ในปฏิกิริยาการคงรูปสามารถทำได้โดยการลดขนาดอนุภาคให้เล็กลง เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของอนุภาคให้สูงขึ้น ส่งผลให้การสัมผัสกันระหว่างโมเลกุลตัวเร่งกับซิงก์ออกไซด์เกิดได้มากขึ้น ในปัจจุบันกระบวนการผลิตซิงก์ออกไซด์จะเริ่มจากการนำโลหะสังกะสี (zinc metal) ไปประเหยให้กลายเป็นไอที่อุณหภูมิประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส และนำไปออกซิไดซ์เพื่อให้ได้เป็นซิงก์ออกไซด์โดยขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.1 - 0.3 ไมโครเมตร และขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 3.5 - 5.5 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้การทำซิงก์ออกไซด์ให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรสามารถทำได้โดยอาศัยวิธีต่างๆ เช่น แอโรเจล (aerogel) โซล-เจล (sol-gel) การระเหยของสารละลายและสารแขวนลอย (evaporation of solution and suspensions) ตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation) สลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีการเตรียมนั้นจะมีขั้นตอนการเตรียม อุณหภูมิ และสารตั้งต้นที่แตกต่างกันออกไป รวมทั้งนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้ก็จะมีขนาดเฉลี่ยของอนุภาค และพื้นที่ผิวจำเพาะที่แตกต่างกันออกไปด้วย

ในงานวิจัยนี้สนใจการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ โดยอาศัย 3 วิธี คือ สลายตัวทางความร้อน ไฮโดรเทอร์มอล และโซล-เจล สำหรับวิธีสลายตัวทางความร้อนนั้น สารตั้งต้นที่นำมาเข้าในระบบ นั้นมีความหลากหลาย อีกทั้งการควบคุมขนาดของอนุภาคทำได้โดยการควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ในขณะที่วิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซล-เจล ใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่ำ อุปกรณ์ที่ใช้ไม่ยุ่งยาก ราคาไม่แพง สารพิษตกค้างมีน้อยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม การควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยวิธีทั้งสองแตกต่างกันในส่วนของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา ผู้วิจัยคาดหวังว่าทั้ง 3 วิธีนี้จะสามารถเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ที่มากกว่าซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า หลังจากการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์แล้ว จะนำนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้ผสมกับน้ำยางธรรมชาติเพื่อผลิตเป็นมาสเตอร์แบตช์ยางธรรมชาติ ทั้งนี้การเลือกใช้น้ำยางธรรมชาตินั้นถือเป็นผลิตภัณฑ์ต้นน้ำที่ยังมิได้ผ่านกระบวนการทำเป็นยางแห้ง ซึ่งขบวนการผลิตยางแห้งนั้นต้องใช้พลังงานสูง และขั้นตอนการผลิตมีความยุ่งยาก นอกจากนี้การเลือกใช้น้ำยางธรรมชาตินั้นสามารถเพิ่มการกระจายตัวของซิงก์ออกไซด์ได้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซล-เจล
2. ศึกษาผลของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ต่อลักษณะการคงรูปและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการคงรูป

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีสลายตัวทางความร้อน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซล-เจล โดยปัจจัยสำคัญในการศึกษาได้แก่ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งจะมีผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้
2. วิเคราะห์โครงสร้าง ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ และสัณฐานวิทยาของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้
3. เตรียมยางธรรมชาติมาสเตอร์แบตช์ โดยนำน้ำยางธรรมชาติผสมกับนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้

4. ศึกษาลักษณะการคงรูป และสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีดังต่อไปนี้ วิธีสลายตัวทางความร้อน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซล-เจล
2. หาภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้นาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคที่เล็ก และมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงโดยแต่ละวิธีใช้ตัวแปรที่ศึกษาดังนี้
 - 2.1 วิธีสลายตัวทางความร้อน ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยอุณหภูมิที่ใช้ศึกษาอยู่ในช่วง 500 - 700 องศาเซลเซียส
 - 2.2 วิธีไฮโดรเทอร์มอลใช้สารละลายของซิงก์แอซีเทตที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ทำการปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือ
 - 2.2.1 พีเอชที่อยู่ในช่วง 7 - 10
 - 2.2.2 อุณหภูมิที่อยู่ในช่วง 100 – 130 องศาเซลเซียส
 - 2.2.3 ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 1.5 – 6 ชั่วโมง
 - 2.3 วิธีโซล-เจลใช้สารละลายของซิงก์แอซีเทตที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ทำการปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือ
 - 2.3.1 พีเอชที่อยู่ในช่วง 7 - 10
 - 2.3.2 อุณหภูมิที่อยู่ในช่วง 30 – 60 องศาเซลเซียส
 - 2.3.3 ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 3 – 48 ชั่วโมง
3. วิเคราะห์นาโนซิงก์ออกไซด์
 - 3.1 วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง x-ray diffractometer
 - 3.2 หาขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง transmission electron microscope
 - 3.3 หาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่อง surface area and porosity analyzer
 - 3.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง scanning electron microscopy

4. ทำการเตรียมยางธรรมชาติมาสเตอร์แบตช์ โดยนำน้ำยางธรรมชาติผสมกับนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ แล้วนำไปตกตะกอน จากนั้นจึงนำยางมาสเตอร์แบตช์ไปผสมสารที่ทำให้ยางคงรูปในระบบการคงรูปด้วยกัมมะถัน ศึกษาลักษณะการคงรูปของยางคอมปาวด์ที่ได้ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเลื่อนที่ ก่อนที่จะทำการขึ้นรูปยางที่ได้ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบอัด (compression molding)
5. ศึกษาสมบัติเชิงกล
 - 5.1 สมบัติแรงดึง ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และค่าโมดูลัสตามมาตรฐาน ISO 37 ด้วยเครื่อง universal testing machine
 - 5.2 สมบัติความแข็ง (hardness) ตามมาตรฐาน ASTM D2240 ด้วยเครื่อง durometer
6. เปรียบเทียบสมบัติของยางที่ได้เมื่อใช้นาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้กับซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า
7. วิเคราะห์ข้อมูลสรุปผลการทดลองและเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

นาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้สามารถปรับปรุงลักษณะการคงรูปและสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติที่ผ่านวัลคะไนเซชันให้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

ซิงก์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) มีการใช้ตั้งแต่ 2000 ปีก่อนคริสตศักราช โดยใช้เป็นส่วนประกอบของขี้ผึ้งที่ใช้สำหรับการรักษาแผลที่เกิดจากความร้อน เช่น ไฟไหม้ ทองเหลือง (brass) ผลิตได้จากการหลอมของสารผสมระหว่างซิงก์ ถ่าน และทองแดง และจะได้ผลิตภัณฑ์ร่วมเป็นซิงก์ออกไซด์ติดตามผนังและปล่องควันของเตาเผา ซิงก์ออกไซด์ถูกนำมาทำให้บริสุทธิ์เพื่อใช้เป็นส่วนประกอบของขี้ผึ้ง ซิงก์ออกไซด์ถูกนำมาใช้ในผลิตภัณฑ์ทาผิวจนถึงปัจจุบัน โดยจะอยู่ในสารผสมของซิงก์ออกไซด์และไอรอนออกไซด์ (iron oxide) นิยมเรียกว่า คาลาไมน์โลชัน (calamine lotion) [1]

การผลิตผงซิงก์ออกไซด์ จากการทำปฏิกิริยาของออกซิเจนกับโลหะซิงก์ เกิดขึ้นในประเทศเยอรมันในปีคริสตศักราช 1700 หลังจากนั้น 80 ปี ประเทศฝรั่งเศสผลิตซิงก์ออกไซด์ลักษณะที่มีความขาวสูง (zinc white หรือ Chinese white) เพื่อมาแข่งกับ เลดคาร์บอเนต (lead carbonate หรือ white lead) เพราะซิงก์ออกไซด์จะไม่เปลี่ยนเป็นสีดำ เมื่อเจอกับซัลเฟอร์ต่อมาในศตวรรษที่ 19 มีการพัฒนาการผลิตซิงก์ออกไซด์ด้วยกระบวนการหลัก 2 กระบวนการ คือ กระบวนการอ้อม (indirect process หรือ French process) และกระบวนการตรง (direct process หรือ American process)

ในช่วงครึ่งหลังของศตวรรษที่ 19 เริ่มมีการใช้ซิงก์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมยางเพื่อลดระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของรูป ซิงก์ออกไซด์ถูกใช้เป็นสารเพิ่มความแข็งให้กับยาง จนถึงปี 1912 มีการเปลี่ยนวัสดุเสริมแรงจากซิงก์ออกไซด์เป็นเขม่าดำ (carbon black) และการค้นพบสารอินทรีย์เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาของรูปในคริสตศักราช 1906 ทำให้ซิงก์ออกไซด์ถูกนำมาประยุกต์เป็นสารกระตุ้นแทน [2]

ซิงก์ออกไซด์จำนวนร้อยละ 50 ถึง 60 ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยาง โดยปกติผู้ผลิตจะเติมซิงก์ออกไซด์ประมาณ 3 ถึง 5 ส่วนต่อร้อยละของยาง (part per hundred of rubber, phr) โดยยางนั้นมีการผลิตประมาณ 25 ล้านตันในปี 2010 โดยครึ่งหนึ่งถูกใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ โดยในยางรถยนต์ 1 เส้น ปกตินั้นจะมีซิงก์ออกไซด์ประมาณ 100 กรัม [3]

2.2 การสังเคราะห์

จากมุมมองทางเศรษฐศาสตร์ การสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์แบ่งได้เป็นสองประเภทคือ low cost bulk industrial และ high cost laboratory โดยความแตกต่างของเทคโนโลยีที่ใช้ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นของซิงก์และอุณหภูมิของกระบวนการ

ในเชิงอุตสาหกรรมนั้น ซิงก์ออกไซด์ส่วนใหญ่จะถูกผลิตโดยวิธีการใช้ความร้อน (pyrometallurgical method) เช่น กระบวนการตรง กระบวนการทางอ้อม กระบวนการพ่นสลายด้วยความร้อน (spray pyrolysis) และกระบวนการแยกด้วยการตกตะกอน (hydrometallurgical) ซิงก์ออกไซด์สามารถผลิตได้จากการเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมของบางปฏิกิริยาเคมี เช่น การผลิตโซเดียมไดไธโอไนต์ (sodium dithionite) โดยส่วนมากแล้ววิธีการผลิตนั้นจะขึ้นกับปริมาณซิงก์ที่อยู่ในวัตถุดิบที่จะใช้ โดยแต่ละกระบวนการนั้นจะได้ ซิงก์ออกไซด์ที่มีคุณภาพแตกต่างกัน

ซิงก์ออกไซด์นั้นมีการผลิตมากที่สุด ใน กระบวนการอ้อม กระบวนการตรงเป็นอันดับสอง และ กระบวนการแยกด้วยการตกตะกอนเป็นอันดับสาม โดยจะมีการอธิบายต่อไปในแต่ละกระบวนการ ส่วนข้อมูลจำเพาะของ ซิงก์ออกไซด์แสดงในตาราง 2.1 ในแต่ละเกรดของ ซิงก์ออกไซด์มีหลายเกรดได้แก่ โกลด์ซีล (gold seal) ไวท์ซีล (white seal) กรีนซีล (green seal) และเรดซีล (red seal) [4]

2.2.1 กระบวนการอ้อม (indirect process or French process) [5, 6]

กระบวนการอ้อมถูกพัฒนาขึ้นในช่วงปีคริสต์ศักราช 1840 ถึง 1850 เพื่อตอบสนองความต้องการการใช้ซิงก์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมสี โดยมีการจดสิทธิบัตรในปีคริสต์ศักราช 1850 ในนามของ Leclair และ Burruel ชาวฝรั่งเศส ใช้โลหะซิงก์เป็นสารตั้งต้นในบ่ahlอมที่มีฝาปิดและมีช่องให้ไอของซิงก์ออกมาตรงกลาง โดยใช้อุณหภูมิในช่วง 1,230 ถึง 1,270 องศาเซลเซียส จะมีไอของซิงก์ที่มีความดันอยู่ที่ 0.2 ถึง 1.1 เมกะปาสกาล (ซิงก์หลอมเหลวที่ 420 องศาเซลเซียส และเดือดที่ 907 องศาเซลเซียส) เมื่อเปิดฝาไอของซิงก์จะออกมาสู่บรรยากาศโดยมีการคำนวณให้ออกมาที่ความเร็ว 8 ถึง 12 เมตรต่อวินาที ทำให้เกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับออกซิเจน เกิดเป็นเปลวไฟสีเขียว-ขาวมีขนาดความยาวประมาณ 30 เซนติเมตรและอุณหภูมิตั้งแต่ 1,000 ถึง 1,400 องศาเซลเซียสหลังจากเกิดการเผาไหม้อุณหภูมิลดลงไปอยู่ที่ช่วง 500 ถึง 800 องศาเซลเซียสภายใน 5 วินาที

ในโรงผลิตทั่วไป ผงซิงก์ออกไซด์ถูกสร้างขึ้นจากการเผาไหม้และส่งเข้าสู่ท่อหล่อเย็นที่มีความยาวในช่วง 50 ถึง 300 เมตร ก่อนที่จะถูกส่งไปส่วนเก็บ (bag-house) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นถุงในแนวตั้งฉาก หลังจากเก็บผงมาจะนำมาแยกขนาดอนุภาค กระบวนการอ้อมนั้นเป็นกระบวนการที่เร็วที่สุด และได้ผลผลิตมากที่สุดแต่ผงซิงก์ออกไซด์ที่ได้ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรม

คุณภาพของซิงก์ออกไซด์ที่ได้นั้นขึ้นอยู่กับซิงก์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น สำหรับเกรดซีล หรือ เกรดยา (pharmaceutical grade) โลหะซิงก์คุณภาพสูงพิเศษ (special high grade, SHG 99.99 %) จะถูกนำมาใช้ ส่วนโลหะซิงก์คุณภาพสูง (high grade, HG 99.95%) นั้นเหมาะที่จะนำมาใช้ในอุตสาหกรรมยาง ส่วนสารตั้งต้นที่มีซิงก์เป็นองค์ประกอบจากของเสียจากการชุบเคลือบ (galvanizer's dross) โลหะผสมจากปั๊ม (die-casting alloys) หรือเถ้าของซิงก์ ซึ่งเป็นอุตสาหกรรมที่ไม่ได้รับความนิยมมากนักแต่มีการใช้ซิงก์ออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้นเนื่องจากมีราคาถูก ตามทฤษฎีแล้วผลผลิตที่สูงสุดในการผลิตซิงก์ออกไซด์ด้วยกระบวนการอ้อมอยู่ที่ 1.245 ตันต่อ 1 ตันของซิงก์ที่ใช้ แต่ในการผลิตจริงจะได้ 1.2 ตันเมื่อใช้ซิงก์คุณภาพสูงพิเศษเป็นวัตถุดิบ และจะต่ำลงตามลำดับความบริสุทธิ์ของซิงก์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และมีโอกาสเกิดเถ้าของซิงก์ (zinc ash) มากถึงร้อยละ 30 ถ้าใช้สารตั้งต้นที่มีซิงก์เป็นองค์ประกอบร้อยละ 85 ถึง 95 จึงต้องมีการแยกสารปนเปื้อนจำพวกแคดเมียม (Cd) เลด (Pb) ไอรอน (Fe) อะลูมิเนียม (Al) ออกก่อนนำไปใช้ผลิตซิงก์ออกไซด์ในกระบวนการอ้อม

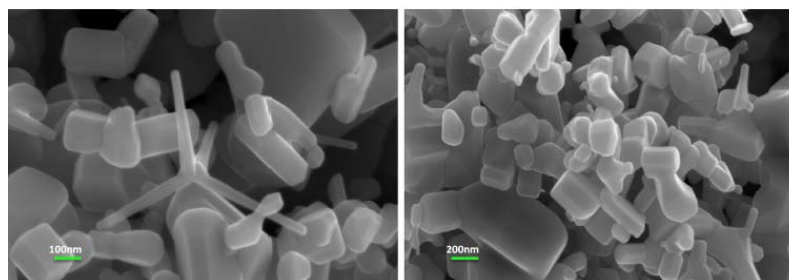
การผลิตซิงก์ออกไซด์ด้วยกระบวนการผลิตแบบอ้อมนี้สามารถผลิตซิงก์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง (มากกว่าร้อยละ 99) ถ้าใช้โลหะซิงก์ที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นวัตถุดิบ อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ (ซิงก์ออกไซด์) นั้นอาจมีโลหะซิงก์อยู่ได้เล็กน้อยซึ่งไม่สามารถแยกได้จากอนุภาค ทำให้ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในบางอุตสาหกรรม

อนุภาคปฐมภูมิของซิงก์ออกไซด์ มีขนาดอยู่ในช่วง 30 ถึง 2000 นาโนเมตร ภาพที่ 2.1 แสดงสัญญาณวิทยาของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการอ้อม โดยทั่วไป พื้นที่ผิวจำเพาะของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการอ้อมอยู่ในช่วง 3 ถึง 5 ตารางเมตรต่อกรัม แต่สามารถมีค่าสูงถึง 12 ตารางเมตรต่อกรัมได้หากทำการควบคุมภาวะเผาไหม้ เช่น อัตราการป้อนของอากาศ ระยะทางระหว่าง ตัวดูดอากาศ และหัวฉีด ถ้าอุณหภูมิเปลวไฟสูงขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะจะลดลง แต่ถ้าเพิ่มอากาศให้มากพอ (ออกซิเจน) โดยการเพิ่มอัตราการหมุนเวียนในตำแหน่งที่เกิดการเผาไหม้ และจะได้อนุภาคที่ละเอียดขึ้นซึ่งส่งผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น การทำไอของซิงก์ร้อนยิ่งยวด จะส่งผลทำให้อนุภาคของ ซิงก์ออกไซด์ละเอียดขึ้นเช่นกัน

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของซิงก์ออกไซด์เกรดต่างๆ ตามมาตรฐาน ASTM D4295-89 [7]

Property	ASTM	American (direct) type	French (indirect)			Secondary type		
			type			Chemical	Metallurgical	
			Class 1	Class 2	Class 3	Class 1	Class 2	
Zinc oxide (%)	D3280	99.0	99.5	99.5	99.5	99.0	99.0	99.0
Lead (%)	D4075	0.10	0.002	0.002	0.002	0.10	0.10	0.10
Cadmium (%)	D4075	0.05	0.005	0.005	0.005	0.05	0.05	0.05
Sulfur (%)	D3280	0.15	0.02	0.02	0.02	0.15	0.02	0.02
Heat loss at 105 °C (%)	D280	0.25	0.03	0.25	0.25	0.50	0.25	0.25
Sieve residue, 45 um (%)	D4315	0.10	0.05	0.05	0.05	0.10	0.10	0.10
Surface area (m ² g ⁻¹)	D3037	3.5	9.0	5.0	3.5	40.0	5.0	3.5
Manufacturing process	-	Pyrometallurgical reduction of ZnO	Combustion of pure Zn			Wet chemical reactions	Combustion of scrap and Zn dross	

ทั้งนี้ความบริสุทธิ์ของซิงก์ออกไซด์จะแปรตามส่วนประกอบในไอของซิงก์



ภาพที่ 2.1 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงก์ออกไซด์จากกระบวนการอัด

มาตรฐานที่สำคัญของการผลิตซิงก์ออกไซด์โดยวิธีนี้คือ ASTM D4295-89 ซึ่งเป็นมาตรฐานที่ใช้สำหรับในการนำซิงก์ออกไซด์ไปผสมในยาง และ ASTM D79-86 สำหรับการใช้ในสีย้อม

การผลิตซิงก์ออกไซด์ด้วยกระบวนการอัดนี้มีหลายแบบ โดยยุคแรกจะใช้การผลิตแบบแบตช์ ซึ่งจะมีเข้าหลอมและท่อหล่อเย็นยาวๆ โดยส่วนมากจะเป็นแบบแนวนอน ส่วนเทคโนโลยีที่ใหม่กว่านั้นจะเป็นกระบวนการผลิตแบบกึ่งต่อเนื่อง (semi-continuous) ซึ่งท่อหล่อเย็นจะเป็นแนวตั้ง เพื่อช่วยในการประหยัดพื้นที่ แบบแบตช์นั้นถูกเติมด้วยแท่งโลหะซิงก์โดยประมาณ 4 ชั่วโมงต่อครั้ง ส่วนในแบบกึ่งต่อเนื่อง แท่งโลหะซิงก์ (ประมาณ 25 กิโลกรัม) จะถูกเอาเข้าไปในเตาเผาทุกๆ 6 นาที การผลิตแบบกึ่งต่อเนื่องจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าแบบแบตช์ เนื่องจากมีการปิดระบบน้อยมาก

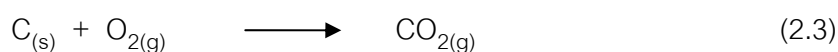
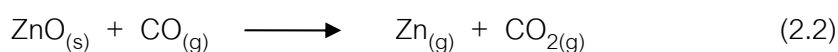
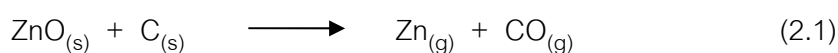
การออกแบบที่มีใช้การกลั่นแยกส่วน (คิดค้นที่นอร์เวย์ ในปีคริสต์ศักราช 1960) ใช้การถลุงซิงก์ก่อนที่จะนำมาเผา เป็นซิงก์ออกไซด์ เทคนิคนี้ในปัจจุบันเรียกว่า การกลั่นแบบลาร์วิก (Larvik distillation) และยังใช้ในผู้ผลิตซิงก์หรือซิงก์ออกไซด์รายใหญ่ เช่น กลุ่มยูนิคอร์ (Umicore group)

เนื่องจากแคดเมียม เลด ซิงก์ และไอรอน มีจุดเดือดต่างกันทำให้สามารถแยกซิงก์จากการกลั่น การทำปฏิกิริยากับออกซิเจนของซิงก์ที่กลั่นออกมานั้นจะได้เป็นซิงก์ออกไซด์ ในกรณีนี้ เลดอาจเป็นตัวที่ทำให้เกิดปัญหาเนื่องจากจุดหลอมเหลวนั้นอยู่ที่ 327 องศาเซลเซียสแต่จุดเดือดนั้นสูงถึง 1,749 องศาเซลเซียสซึ่งสูงกว่าซิงก์ โดยเลดนั้นจะอยู่ในสถานะหลอมละลาย เพราะฉะนั้นไอของซิงก์อาจจะมีไอของเลดเข้าไปปนอยู่ จึงต้องดักจับเลด (ด้วย splash condenser) ก่อนที่ไอของซิงก์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ซิงก์ออกไซด์

2.2.2 กระบวนการตรง (direct process or American process) [8]

กระบวนการตรงหรือกระบวนการแบบอเมริกันจะใช้สารตั้งต้นที่มีส่วนประกอบของซิงก์ที่ถูกออกซิไดซ์และสารที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบเป็นตัวรีดิวซ์ (Carbonaceous reducing agent) โลหะซิงก์ถูกสร้างจากกระบวนการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงทำให้กลายเป็นไอ ในการผลิตซิงก์ออกไซด์ ไอจะเข้าไปสู่เตาเผา ซึ่งจะเกิดการรีออกซิไดส์ที่คล้ายคลึงกระบวนการอัดสุดท้ายสุด สารประกอบออกไซด์นั้นจะถูกเก็บในส่วนเก็บกัก

สมการ 2.1 ถึง 2.4 แสดงปฏิกิริยาที่อิสระต่อกันในการเกิดไอของซิงก์



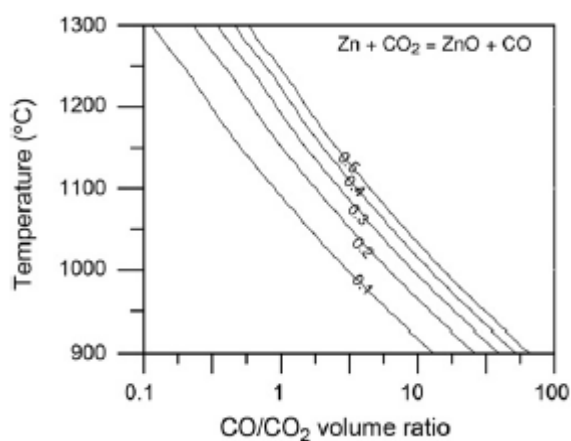
ซิงก์ออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ดังสมการที่ 2.1 และ 2.2 คาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ถูกรีดิวซ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์โดยอิงตามปฏิกิริยา Boudouard (2.4)

เนื่องจากสารตั้งต้นมีความบริสุทธิ์ที่ต่ำ ผลผลิตสุดท้ายจึงมีคุณภาพที่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับที่ผลิตโดยกระบวนการอัดและมีแนวโน้มที่จะมีองค์ประกอบทางเคมีและกายภาพที่หลากหลาย (อาจจะมีสารที่ปะปนมาของเลด แคดเมียม และซัลเฟอร์ปะปนมาได้) ในขณะที่ซิงก์ออกไซด์ที่ผลิตมาจากกระบวนการทางอัดจะปราศจากซัลเฟอร์ปะปน

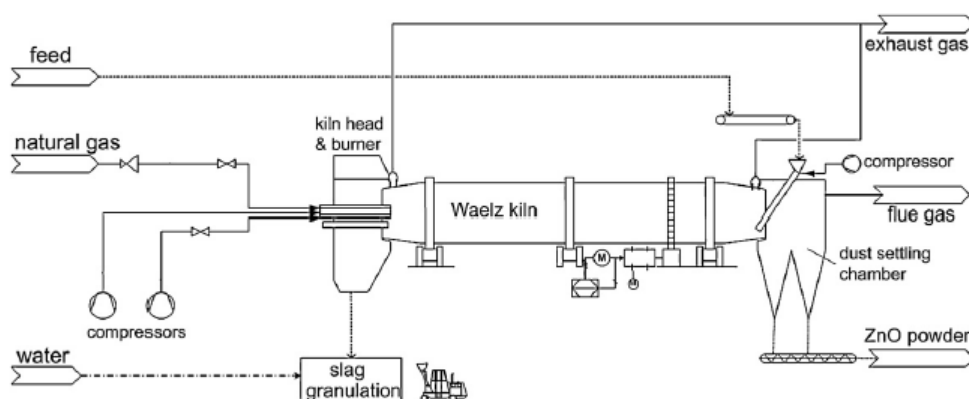
พื้นที่ผิวจำเพาะของซิงก์ออกไซด์ที่มาจากกระบวนการตรงอยู่ในช่วง 1 ถึง 3 ตารางเมตรต่อกรัม มาตรฐาน ASTM D79-86 ระบุถึงสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการไปใช้เป็นรงควัตถุและแสดงให้เห็นว่าซิงก์ออกไซด์ที่มาจากกระบวนการอัดนั้นมีความบริสุทธิ์ขั้นต่ำที่สูงกว่า (มากกว่าร้อยละ 99) ในขณะที่กระบวนการตรงจะมีบริสุทธิ์อยู่ที่ร้อยละ 98.5 ความชื้นสูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 0.5 โดยทั่วไปซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบกระบวนการตรงจะถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมสีหรือเซรามิกมากกว่าอุตสาหกรรมยาง

เตาเผาแบบตะแกรงคงที่ (stationary-grate furnaces) เตาเผาแบบห่วงโซ่เคลื่อนที่ (moving-chain-grate furnaces) เตาเผาแบบอิเล็กทรอนิกส์ (electrothermic furnaces) และเตาเผาหมุนวนแบบหมุน (rotary kilns) รวมถึงเตาเผาแบบหมุน Waelz สามารถนำมาใช้ในกระบวนการผลิตได้ อัตราการหมุนเวียนของเตาเผาแบบหมุนมากกว่าเตาเผาแบบตะแกรง ในสหภาพยุโรป เตาเผาแบบหมุนหรือรู้จักกันในชื่อ เตาเผา Waelz ใช้ในกระบวนการผลิตแบบ

กระบวนการตรงในปัจจุบัน เตาเผาลักษณะนี้สามารถใช้กับสารตั้งต้นได้หลากหลาย โดยทั่วไปกับ ส่วนผสมของซิงก์ร้อยละ 60 ถึง 75 เตาเผาแบบ Waelz หมุนในช่วง 0.4 ถึง 0.7 รอบต่อนาที มีมุมลาดเอียงร้อยละ 2 สารตั้งต้นของแข็งจะเข้าสู่เตาเผาอย่างช้าๆ โดยมีเวลาอยู่ในเตาประมาณ 8 ถึง 10 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิใกล้ถึงด้านปลายของเตาเผา ไอของซิงก์เกือบทั้งหมดจะถูกกระเหยกออกไปยัง ด้านหลัง แก๊สที่ระเหยมีไอของซิงก์และคาร์บอนมอนอกไซด์จะผ่านเข้าสู่พื้นที่การเผาไหม้ ซึ่ง ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์โดยการดูดอากาศเข้าไปเพิ่มเติมและสุดท้าย ซิงก์ ออกไซด์จะถูกทำให้เย็นลงและเก็บในถุงกรอง ระบบนี้ถูกออกแบบเพื่อที่จะลดการใช้เชื้อเพลิงโดย ปฏิกิริยาเผาไหม้ให้พลังงานที่ต้องการทั้งหมดในกระบวนการรีดักชัน แผนภาพกระบวนการของ ระบบนี้แสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.2 ผลของอุณหภูมิและองค์ประกอบของแก๊ส ที่ความดันบรรยากาศที่มีผลต่อความดัน ย่อยของซิงก์ (ในรูปแก๊ส) (ในหน่วยบรรยากาศ) การลดลงของอุณหภูมิหรืออัตราส่วนระหว่าง คาร์บอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนไดออกไซด์แสดงให้เห็นถึงการลดลงของความดันย่อย เนื่องจาก ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้น [9]



ภาพที่ 2.3 แผนภาพของกระบวนการ Waelz [10]

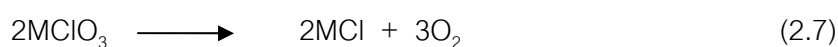
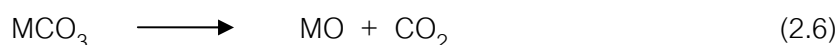
นอกจากกระบวนการอ้อมและกระบวนการตรงดังที่ได้กล่าวไปแล้ว ซึ่งก็ออกไซด์ยังสามารถผลิตจากสารตั้งต้นอื่นที่ไม่ใช่โลหะสังกะสี โดยขั้นตอนการผลิต อุปกรณ์ รวมทั้งซึ่งก็ออกไซด์ที่ได้เป็นผลิตภัณฑ์จะมีสมบัติแตกต่างกันออกไป โดย 3 วิธีที่เป็นกระบวนการที่สะดวกและไม่ยุ่งยากที่จะกล่าวต่อไปคือ วิธีสลายตัวทางความร้อน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีซิล-เจล

2.2.3 วิธีสลายตัวทางความร้อน (thermal decomposition) [11, 12]

เป็นการสลายตัวทางเคมีอันเนื่องมาจากความร้อน โดยทั่วไปปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนเพื่อที่จะทำลายหรือสลายพันธะเคมี การสลายตัวทางเคมีนั้นจะแยกสารประกอบเคมีออกเป็นธาตุหรือสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง ซึ่งอาจจะแยกออกมาได้เป็นสาร 2 ตัวหรือมากกว่า ปฏิกิริยาโดยทั่วไปแสดงได้ดังสมการ 2.5



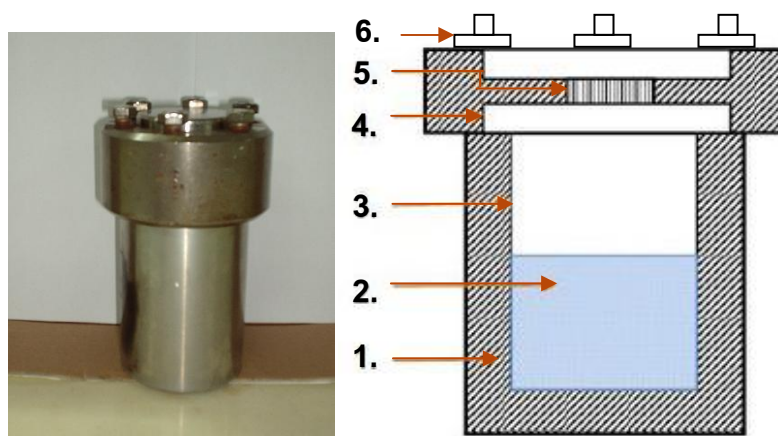
วิธีสลายตัวทางความร้อนถือเป็นวิธีหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการเตรียมสารเคมี เนื่องจากใช้อุปกรณ์ที่ไม่ยุ่งยาก สารตั้งต้นที่นำมาเข้าวิธีนี้มีความหลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นสารตั้งต้นเพียงสารเดียวหรือสารผสม การควบคุมขนาดของอนุภาคทำได้โดยการควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา อีกทั้งสารประกอบที่ได้นั้นสามารถคาดการณ์ได้จากการดุลสมการเคมี ดังสมการที่ 2.6 และ 2.7 เมื่อสารตั้งต้นเป็นสารประกอบจำพวกคาร์บอเนต(CO_3^{2-}) และคลอเรต (ClO_4^-)



เมื่อ M คือ โลหะ

2.2.4 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal process) [13]

ไฮโดรเทอร์มอล มาจาก คำว่า ไฮโดร (น้ำ) และ เทอร์มอล (อุณหภูมิ) โดยทั่วไปวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะมีสารผสมอยู่กับตัวทำละลายที่เป็นน้ำ (ถ้าสารละลายไม่ใช่ น้ำจะเรียกว่า วิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal process)) ใช้อุปกรณ์ที่เรียกว่า ออโตเคลฟ (autoclave) หรือบอมบ์ (bomb) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมที่สามารถทนต่อความร้อนและความดันสูงได้ โดยออโตเคลฟจะถูกให้ความร้อนภายในระบบปิด อาจจะมีการควบคุมความดันในระบบให้ได้ตามต้องการหรือให้ความดันเกิดขึ้นเองจากสารละลาย เนื่องจากความร้อนในระบบ



ภาพที่ 2.4 ออโตเคลฟ (ซ้าย) และส่วนประกอบภายใน (ขวา) [14]

ตารางที่ 2.2 หน้าที่ของออโตเคลฟในแต่ละตำแหน่ง

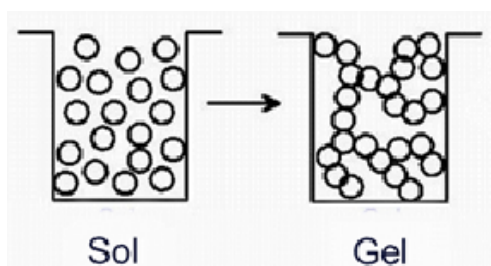
ตำแหน่ง	หน้าที่
1. ออโตเคลฟเหล็กกล้าไร้สนิม	ส่วนรองรับความร้อนจากแหล่งให้ความร้อนไปยังเทฟลอน
2. สารละลาย	เกิดปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล
3. ภาชนะเทฟลอน	ภาชนะให้เกิดปฏิกิริยา (ทนการกัดกร่อนและความร้อนได้สูง)
4. ฝาปิด	ทำให้ระบบเป็นระบบปิดไม่ให้อุณหภูมิเกิดออกนอกระบบ
5. สปริง	กดเทฟลอนกับฝาปิดให้สนิท
6. น็อต	กดทับฝาปิดสแตนเลสอีกชั้น

ในวิธีไฮโดรเทอร์มอลปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบ เช่น hydrothermal crystal growth (การก่อตัวของผลึก) hydrothermal precipitation (การตกผลึก) hydrothermal extraction (การแยก) โดยปฏิกิริยาการเกิดแบบต่างๆ มีอิทธิพลมากสารตั้งต้น ตัวทำละลาย ความดัน และอุณหภูมิภายใน

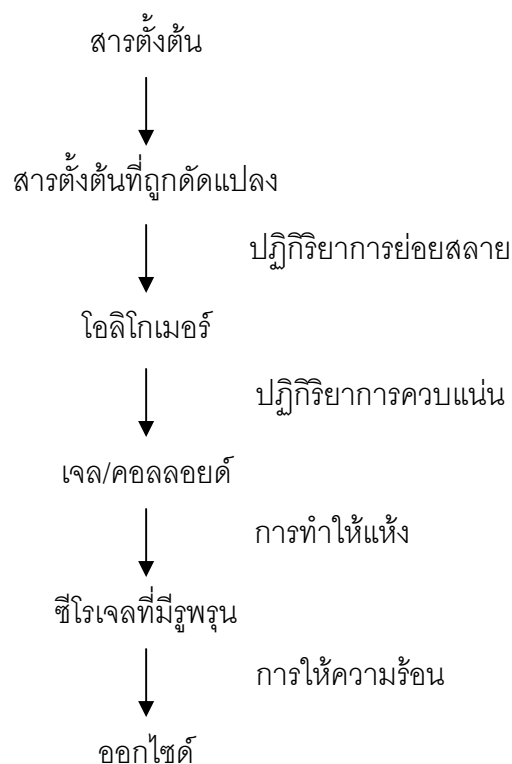
วิธีผลิตแบบไฮโดรเทอร์มอลนั้นมีข้อดีหลายประการ เช่น ผลึกจะก่อตัวจากสารละลายโดยตรง สามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและสารตั้งต้นที่ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่ต้องทำการเผาที่อุณหภูมิสูงอีก

2.2.5 วิธีโซล-เจล (sol-gel process) [15]

วิธีโซล-เจล หมายถึง การสังเคราะห์โครงสร้างร่างแหอนินทรีย์ โดยปฏิกิริยาเคมีในสารละลายที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งสารจะเปลี่ยนจากสถานะของเหลวที่เรียกว่า โซล ไปเป็นของแข็งที่เรียกว่า เจล ดังภาพที่ 2.5 สมบัติต่างๆ ที่สำคัญของสารตั้งต้นที่ใช้ในวิธีโซล-เจล ได้แก่ ความสามารถในการละลายในตัวทำละลาย ความง่ายต่อการทำให้บริสุทธิ์ และความสามารถในการเกิดการแตกสลายด้วยน้ำเพื่อที่จะได้สารออกไซด์บริสุทธิ์ โดยขั้นตอนต่างๆ ของวิธีโซล-เจล แสดงดังภาพที่ 2.6

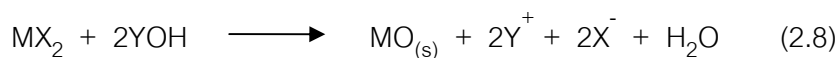


ภาพที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล [16]



ภาพที่ 2.6 ขั้นตอนต่างๆ ในวิธีโซล-เจล

โลหะแอลคอกไซด์นิยมนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในวิธีโซล-เจล โดยการตกตะกอนนี้จะประกอบด้วยปฏิกิริยาระหว่างเกลือโลหะที่ละลายได้กับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำ การรวมตัวเพื่อเกิดเป็นอนุภาคของเกลือโลหะที่มีวาเลนซ์เท่ากับ 2 (MX_2) กับสารละลายที่ประกอบด้วยไฮดรอกไซด์ไอออน (YOH) อธิบายได้ตามสมการ 2.8



เมื่อ X คือ ไอออนลบ (CH_3COO^- Br^- ClO_4^-) และ Y คือ ไอออนบวก (Na^+ K^+ Li^+)

นาโนซิงก์ออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้จากเกลือโลหะที่มีวาเลนซ์เท่ากับ 2 ผสมกับสารละลายน้ำที่อ้างอิงตามสมการ 2.8

ตารางที่ 2.3 ตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของโซล-เจล

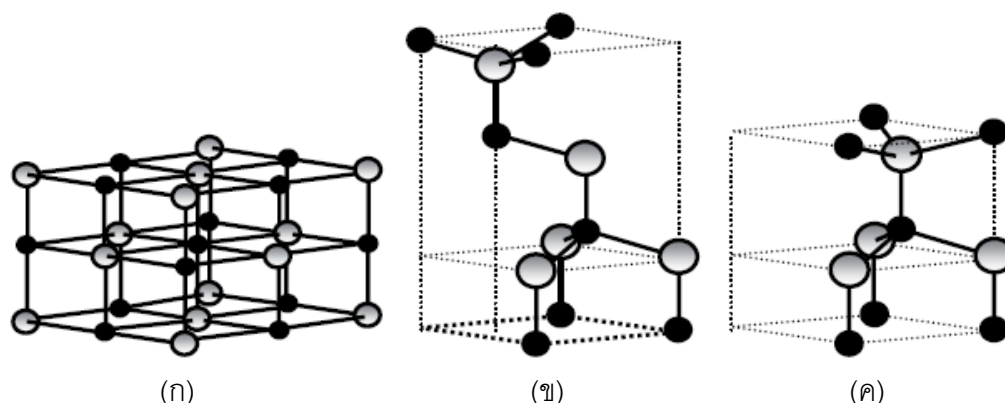
ตัวแปร	ผล
สารตั้งต้น	โครงสร้างของโพลิโเมอร์ การกระจายตัวของแต่ละองค์ประกอบ
ตัวทำละลาย	โครงสร้างของสารตั้งต้น จุดที่เกิดเจล (ความสามารถในการละลายของโพลิโเมอร์)
อุณหภูมิ	การดำเนินไปของปฏิกิริยา (โครงสร้างของพอลิเมอร์) ความสามารถในการละลาย
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขึ้นกับสารตั้งต้น ในระบบที่มีหลายองค์ประกอบจะแตกต่างกันตามชนิดของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่ใช้
พีเอช	จุดไอโซอิเล็กทริก (การเกิดเจล) ความเสถียรของโซล
สารเติมแต่ง	ความสามารถในการละลาย โครงสร้างและสมบัติของโซล โครงสร้างของเจล ลักษณะทางเคมีของผิวของคอลลอยด์ การจับตัวกัน
ตัวแปรเชิงกล	การกวน - จุดที่เกิดเจล ขนาดอนุภาค การจับตัวกัน การใช้อัลตราโซนิก - ความเป็นเนื้อเดียวกัน ปริมาณของแข็งในโซล การกระจายตัวแต่ละองค์ประกอบ

เทคโนโลยีโซล-เจล สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายรูปแบบ เช่น ฟิล์มบาง ผงละเอียด วัสดุก้อน และเส้นใย เป็นต้น แนวโน้มการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูงเนื่องจากวิธีโซล-เจล เป็นเทคโนโลยีการผลิตที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง ใช้อุปกรณ์ที่ไม่ยุ่งยาก ราคาไม่แพง สารพิษตกค้างมีน้อยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม

2.3 สมบัติของซิงก์ออกไซด์

2.3.1 โครงสร้างผลึก (crystal structure) [17, 18]

ซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำของสารประกอบระหว่างธาตุแทรนซิชันหมู่ 12 (II^{B}) กับธาตุหมู่ 6 (VI) โดยจะพบโครงสร้างซิงก์ออกไซด์ได้ใน 3 แบบ คือ เฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์ (hexagonal wurtzite) คิวบิกซิงก์เบลนด์ (cubic zinc-blende) และ คิวบิกร็อกซอลต์ (cubic rocksalt) โดยโครงสร้างที่เสถียรและพบได้บ่อยคือ เฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์ และคิวบิกซิงก์เบลนด์ จะโดยการปลูกบนตัวรองรับ และคิวบิกร็อกซอลต์มักพบที่ความดันสูง (10 กิโลปาสกาล)



ภาพที่ 2.7 ซิงก์ออกไซด์โครงสร้างต่างๆ (ก) คิวบิกรีอ็อกซอลด์ (ข) คิวบิกซิงก์เบลนด์ และ (ค) เฮกซะโกนอล เวิร์ทไซด์ โดยสีเทาแทนอะตอมของออกซิเจน และสีดำแทนอะตอมของซิงก์

อะตอมออกซิเจนของซิงก์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นคิวบิกซิงก์เบลนด์และเฮกซะโกนอล เวิร์ทไซด์ถูกล้อมด้วยอะตอมซิงก์จำนวน 4 อะตอม ในทำนองเดียวกันอะตอมซิงก์ถูกล้อมด้วยอะตอมออกซิเจนจำนวน 4 อะตอม ดังภาพ 2.7 (ข) และ 2.7 (ค) ในขณะที่คิวบิกรีอ็อกซอลด์ อะตอมออกซิเจนถูกล้อมด้วยอะตอมซิงก์จำนวน 6 อะตอม และอะตอมซิงก์ถูกล้อมด้วยอะตอมออกซิเจนจำนวน 6 อะตอม ดังภาพ 2.7 (ก)

โครงสร้างเวิร์ทไซด์มีหน่วยเซลล์ เป็นแบบเฮกซะโกนอลที่มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a อยู่ในช่วง 3.2475 ถึง 3.2501 อังสตรอม และ c อยู่ในช่วง 5.2042 ถึง 5.2075 อังสตรอม อัตราส่วน c ต่อ a ประมาณ 1.60 (โดยค่าอุดมคติคือ 1.633)

ซิงก์ออกไซด์มีค่าดัชนีหักเหของแสงสูง (ในช่วง 1.95 ถึง 2.10) จึงมาสามารถนำมาใช้ในการทำเป็นรงควัตถุหรือสีย้อม (pigment) อีกทั้งยังมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงมาก (จุดหลอมเหลวประมาณ 1,800 องศาเซลเซียส) สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของซิงก์ออกไซด์จึงเหมาะนำมาใช้เป็นสารเติมแต่ง (additive) ในอุตสาหกรรมยาง ซิงก์ออกไซด์กัมมันต์ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงนั้นถูกใช้ในกระบวนการลดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (desulfurization) ด้านการเป็นสารกึ่งตัวนำซิงก์ออกไซด์ถูกใช้ใน optoelectronics และในฟิล์มตัวนำโปร่งใส

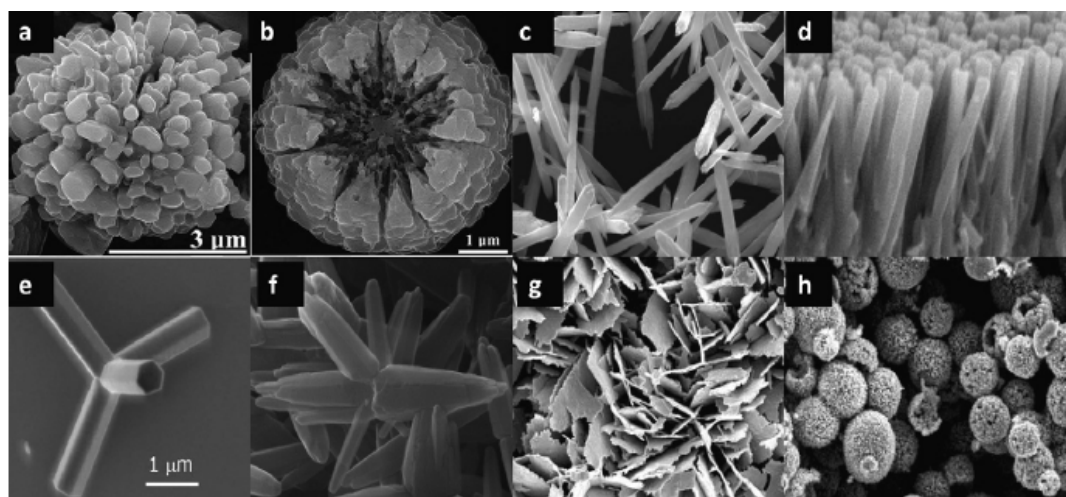
2.3.2 ความเป็นพิษ [19]

ซิงก์ออกไซด์จัดอยู่ในหมวดสารที่ไม่อันตราย ไม่ทำให้ระคายเคืองผิวหนังและตา และยังไม่มีหลักฐานว่ามีพิษต่อมนุษย์ อย่างไรก็ตาม ผงของมันสามารถเป็นอันตรายได้จากการสูดหายใจหรือรับประทาน อาการของโรคได้แก่ เป็นไข้ ใจ รู้สึกแน่นหน้าอก ต้องระวังในการเตรียมสารจัดเก็บสารและ การขนส่งซิงก์ออกไซด์อย่างไรก็ตาม เมื่อไม่นานมานี้สหภาพยุโรปได้จัดแบ่ง

ความเป็นพิษของซิงก์ออกไซด์ ให้อยู่ในหมวด N; R50-53 (เป็นพิษมากสำหรับระบบสิ่งแวดล้อมที่เป็นน้ำ) ดังนั้นบรรพบุรุษของซิงก์ออกไซด์จึงต้องติดฉลากเป็น UN3077- class 9 environmentally hazardous substance”

2.3.3 สันฐานวิทยาของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ [8]

สันฐานวิทยาของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ สามารถควบคุมได้โดยการปรับเปลี่ยนเทคนิคในการสังเคราะห์ ภาวะของกระบวนการ สารตั้งต้น ความเป็นกรด-เบสของระบบ หรือความเข้มข้นของสารตั้งต้น รูปร่างแบบต่างๆ ของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 2.8 ซิงก์ออกไซด์ที่ผลิตได้จากกระบวนการตรงและกระบวนการอ้อม จะมีลักษณะเป็นปุ่มๆ (nodular ขนาด 0.1 ถึง 5 ไมโครเมตร) หรือมีลักษณะคล้ายเข็ม (acicular, needle-shape ขนาด 0.5 ถึง 10 ไมโครเมตร) กระบวนการผลิตซิงก์ออกไซด์แบบเปียก มักให้รูปร่างคล้ายลักษณะฟองน้ำที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางสูงถึง 50 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตามก็ยังมีซิงก์ออกไซด์รูปแบบอื่นๆ อีกมากมาย เช่น นาโนรอด (nanorods) นาโนเพลท (nanoplates) นาโนชีท (nanosheets) นาโนบ็อกซ์ (nanoboxes) ปริซึมหกเหลี่ยม (hexagonal prism) นาโนโคมบ์ (nanocombs) นาโนสปริง (nanosprings) นาโนสไปรัล (nanospirals) นาโนฮีลิคซ์ (nanohelices) นาโนริง (nanorings) นาโนทิวบ์ (nanotubes) นาโนโดนัท (nanodonuts) นาโนฟลาวเวอร์ (nanoflowers)



ภาพที่ 2.8 สันฐานวิทยาแบบต่างๆ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงก์ออกไซด์

2.4 การนำซิงก์ออกไซด์มาใช้ในด้านต่างๆ [20]

การใช้ซิงก์ออกไซด์นั้นเปลี่ยนแปลงไปตามกาลเวลา เช่น ในอดีตซิงก์ออกไซด์ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษถ่ายภาพเอกซเรย์ซึ่งใช้เป็นส่วนผสม photoconductive แต่ปัจจุบันซิงก์ออกไซด์นั้นไม่ใช่วัตถุดิบหลักในการผลิตตรงควัตถุสีขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมสีอีกแล้ว ทุกวันนี้ซิงก์ออกไซด์ถูกใช้อย่างมากในอุตสาหกรรมยาง ตามด้วยอุตสาหกรรมเซรามิก (ceramics) แต่อย่างไรก็ตามก็ยังมีใช้ในด้านอื่นๆ เช่น ในน้ำโคลนเจาะ (drilling fluids) สำหรับอุตสาหกรรมน้ำมันและก๊าซ ล้ำสุดซิงก์ออกไซด์นั้นได้ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตหลอดไดโอดเปล่งแสง (light emitting diode, LED) วงจรทรานซิสเตอร์โปร่งใส (transparent transistor) เซลล์สุริยะ (solar cell)

2.4.1 อุตสาหกรรมยาง

ซิงก์ออกไซด์ที่ผลิตได้ถูกนำไปใช้เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาเคมีอยู่ในอุตสาหกรรมยาง ซึ่งใช้เป็นสารกระตุ้นสำหรับปฏิกิริยาเคมี (โดยเติมเพียงเล็กน้อยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการคงรูปของตัวเร่ง) แต่แรกกระบวนการคงรูปโดยไม่มีตัวเร่งนั้นใช้ซิงก์ออกไซด์ประมาณ 8 หน่วยต่อยางร้อยละร้อย หน่วย ต้องการอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของซัลเฟอร์อีกทั้งต้องใช้เวลาหลายชั่วโมง แต่เมื่อมีการใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งก็สามารถทำให้เวลาที่ใช้ในการคงรูปด้วยซัลเฟอร์นั้นลดลง แต่ที่จริงแล้วเวลาในการคงรูปด้วยในระบบการคงรูปด้วยซัลเฟอร์นั้นจะลดลงได้ค่อนข้างมากก็ต่อเมื่อมีซิงก์ออกไซด์เป็นสารกระตุ้นอยู่ในระบบ [21]

ซิงก์ออกไซด์นั้นยังใช้เป็นสารทำให้ยางคงรูป (สารที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง) สำหรับยางที่มีธาตุหมู่ 7 ผสมอยู่ เช่น ยางนีโอพรีน (neoprene) สำหรับการผลิตฉนวนหุ้มสายเคเบิลที่ทำจากยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนมอนอเมอร์ (ethylene propylene diene monomer, EPDM) การใส่ซิงก์ออกไซด์ลงไปจะลดการดูดซึมน้ำซึ่งทำให้อายุการใช้งานสูงขึ้น [22]

การใส่ซิงก์ออกไซด์ยังช่วยเพิ่มการนำความร้อนของยางทำให้ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการใช้งานลดลงเมื่อยางถูกทำให้เปลี่ยนรูปร่าง เช่น การสั้นของยางหรือเมื่อยางถูกหุมน และยังมีหลักฐานอีกว่าการมีซิงก์ออกไซด์ในยางช่วยเพิ่มความทนทานต่อการขัดสี และยังพบอีกว่าซิงก์ออกไซด์นั้นช่วยปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อความร้อนของยางที่ผ่านกระบวนการคงรูป (vulcanizate) การเพิ่มซิงก์ออกไซด์นั้นช่วยลดการหดตัวของผลิตภัณฑ์ที่เบาห้อย และทำให้สามารถทำความสะอาดเบาห้อยได้สะดวกขึ้น สุดท้ายซิงก์ออกไซด์ช่วยเพิ่มแรงดึงดูระหว่างยางและโลหะที่ใส่ลงไปในยาง เช่น ระหว่างโลหะกับยางในสายไฟ [23]

ซิงก์ออกไซด์เกรดเรตซีลที่ได้จากกระบวนการอัดเป็นระดับความบริสุทธิ์ที่ใช้ในยางรถ ส่วนซิงก์ออกไซด์กัมมันต์สามารถใช้ในยางใน และถุงมือยาง

ประสิทธิภาพของซิงก์ออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการคงรูปสามารถเพิ่มขึ้นได้โดย การเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างซิงก์ออกไซด์กับตัวเร่ง ซึ่งขนาดของอนุภาค รูปร่าง และพื้นที่ผิวจำเพาะ จะเป็นตัวแปรที่บอกสมบัติของซิงก์ออกไซด์ อย่างไรก็ตามการลดการเกาะกลุ่มและการกระจายตัวของอนุภาคเล็กๆ ของซิงก์ออกไซด์นั้นทำได้ยาก อนุภาคที่เล็กเกินไปของซิงก์ออกไซด์อาจจะทำให้สมบัติการไหล (rheology) ของยางลดลง มาตรฐาน ASTM D4620-02 (มาตรฐานที่ใช้ทดสอบสำหรับหาค่า พื้นที่ผิวซิงก์ออกไซด์ที่ควรใช้ในยาง) สามารถใช้บอกพื้นที่ผิวจำเพาะของซิงก์ออกไซด์ที่มีผลต่อกระบวนการคงรูป โดยเวลาที่ใช้ในการคงรูปมากกว่า บ่งบอกว่ามีพื้นที่ผิวที่ต่ำกว่า

ซิงก์ออกไซด์ควรกระจายตัวในยางได้ดี เพื่อให้ได้ยางที่มีสมบัติตามต้องการ ซึ่งปกติจะทำได้โดยการใช้เครื่องมือกลในการผสม แต่โดยทั่วไปผู้ประกอบการนิยมใช้สารกระตุ้นอีกตัว (นิยมใช้กรดไขมัน เช่น กรดสเตียริก) ร่วมกันกับซิงก์ออกไซด์ โดยกรดไขมันจะทำให้ผิวซิงก์ออกไซด์มีความไม่ชอบน้ำ อีกทั้งเพิ่มการกระจายตัวในตัวกลางอินทรีย์ ซึ่งซิงก์ออกไซด์ที่ผ่านการปรับด้วยกรดไขมันนั้นยังคงรักษาความสามารถในการลดระยะเวลาในการคงรูปได้ เหมือนกับซิงก์ออกไซด์ที่ไม่ได้ผ่านการปรับด้วยกรดไขมัน [23]

เนื่องด้วยประเด็นทางสิ่งแวดล้อมและเศรษฐศาสตร์ มีแนวโน้มที่จะลดปริมาณซิงก์ออกไซด์ในผลิตภัณฑ์ยาง จำเป็นที่จะต้องทำให้ความว่องไวปฏิกิริยาในการเกิดของอนุภาคซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น บางอุตสาหกรรมมีการประยุกต์ใช้นาโนซิงก์ออกไซด์ เพื่อเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่ง โดยจะผสมกับกรดไขมันก่อนนำไปผสมในยาง อีกทั้งยังมีงานวิจัยหลายงานที่พยายามลดปริมาณการใช้ซิงก์ออกไซด์ลงโดยให้สมบัติอื่นๆ ไม่เปลี่ยนแปลง เช่น ในกระบวนการคงรูปยางจากสารละลายของสไตรีนบิวทาไดอีน (styrene-butadiene rubber, S-SBR) มีการใช้แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) มาทดแทนการใช้ซิงก์ออกไซด์ โดยไม่ได้ทำให้สมบัติของยางแย่งลง [24]

2.4.2 อุตสาหกรรมเซรามิกและคอนกรีต

ซิงก์ออกไซด์ถูกใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกและคอนกรีตมากเป็นอันดับ 2 รองจากการใช้ในยาง ผลิตภัณฑ์จากทั้งกระบวนการอัดและกระบวนการตรงสามารถนำมาใช้ได้ เนื่องจากซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีค่าความจุความร้อนสูง มีความสามารถในการนำความร้อนสูงและมีการ

ขยายตัวที่ต่ำ ซิงก์ออกไซด์จึงมีสมบัติเหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมนี้ โดยซิงก์ออกไซด์ในคอนกรีตนั้นใช้เวลาในกระบวนการนานกว่าและพัฒนาสมบัติของการทนน้ำ การผลิตซีเมนต์พอร์ตแลนด์ (Portland cement) ซิงก์ออกไซด์นั้นใช้เป็นวัตถุดิบซึ่งนำไปผสมในซีเมนต์ปูนเม็ด (cement clinker) โดยการเติมซิงก์ออกไซด์เพียงเล็กน้อยจะชะลอการก่อตัวหรือการแข็งตัวได้ (ร้อยละ 0.25 ของการระเหยน้ำเกิดขึ้นในเวลา 12 ชั่วโมง ในขณะที่ร้อยละ 1 ไม่เกิดการระเหยน้ำเป็นเวลา 2 วัน) อีกทั้งปรับปรุงสมบัติด้านความขาว ถ้านำไปใช้กับซีเมนต์ฟอสเฟตจะเพิ่มการก่อตัวให้เร็วขึ้น [26]

2.4.3 อุตสาหกรรมสีและการเคลือบ

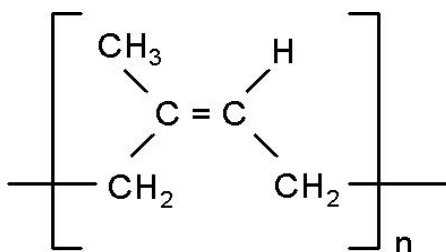
ถึงแม้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) นั้นถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายทดแทนการใช้ซิงก์ออกไซด์ แต่ซิงก์ออกไซด์นั้นก็ยังคงมีความสำคัญในการเป็นรงควัตถุอินทรีย์สีขาว ในบางอุตสาหกรรม (รู้จักในนามซิงก์ไวต์) ซึ่งเป็นซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการอ้อมเท่านั้น คุณสมบัติสำคัญของสีขาวนั้นคือการที่มีการดูดซับแสงน้อยและการกระจายตัวของรังสีสูงในช่วงคลื่นที่ตาสามารถรับรู้ได้ อย่างไรก็ตามความสามารถในการกระจายแสงนั้นขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคและคลื่นของแสงที่มากกระทบ เพราะฉะนั้นการควบคุมขนาดของอนุภาคจะสามารถปรับความสามารถในการกระจายแสงตามที่ต้องการได้ [4]

2.5 ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) [27]

ยางธรรมชาติได้จากต้นไม้อายุชนิดหนึ่งที่เรียกว่าต้นยางพาราที่มีชื่อทางพฤกษศาสตร์คือ *Hevea brasiliensis* แต่เดิมมีอยู่เฉพาะในทวีปอเมริกาใต้ ต่อมาได้มีผู้นำมาปลูกในทวีปเอเชียและแอฟริกา นิยมปลูกกันมากในประเทศที่มีอากาศร้อนชื้น เช่น ภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ เมื่อต้นยางโตเต็มที่แล้วจะเก็บน้ำยางโดยการกรีดลำต้น (tapping) น้ำยางที่ได้เมื่อวางทิ้งไว้จะเกิดการบดเน่า จึงต้องทำการแปรรูปให้เป็นยางดิบในลักษณะต่างๆ กัน คืออยู่ในรูปของน้ำยางข้น (concentrated latex) หรือยางดิบแห้งชนิดต่างๆ ได้แก่ ยางแผ่นรมควัน (ribbed smoked sheet, RSS) ยางแผ่นผึ่งแห้ง (air-dried sheet, ADS) ยางเครพขาว (crepes) หรือยางแท่ง (block rubber) เป็นต้น เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบป้อนโรงงานผลิตผลิตภัณฑ์ยางประเภทต่างๆ เช่น ยางรถยนต์ ยางล้อเครื่องบิน ยางรัดของ ท่อยาง ที่นอนฟองน้ำ และรองเท้ายาง เป็นต้น

2.5.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR structure)

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีคือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) โดยโมเลกุลยาง 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยย่อยของไอโซพรีน (C_5H_8) ต่อกันเป็นสายยาว (แบบเส้นตรง) ดังแสดงในภาพที่ 2.9 โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยในช่วง 200,000 ถึง 400,000 อีกทั้งมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในช่วงกว้าง ยางธรรมชาติมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.93 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ประมาณ -72 องศาเซลเซียส นั้นหมายความว่าหากนำยางธรรมชาติไปเก็บไว้ในที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า -72 องศาเซลเซียส สมบัติของยางธรรมชาติจะเปลี่ยนจากที่เคยยืดหยุ่น (elasticity) ไปเป็นของแข็งเปราะเช่นเดียวกับแก้ว



ภาพที่ 2.9 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

จากภาพที่ 2.9 จะเห็นว่าใน 1 หน่วยของไอโซพรีนมีพันธะคู่และมีหมู่แอลฟาเมทิลีน (α -methylene) ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปด้วยกำมะถันอยู่ ดังนั้นพันธะคู่ที่มีอยู่ในโมเลกุลของยางจึงเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการคงรูปด้วยกำมะถัน อย่างไรก็ตาม พันธะคู่เหล่านี้ยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ได้อีก เช่น ออกซิเจน หรือโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ หรืออาจทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน คลอรีน ไฮโดรเจนคลอไรด์ เป็นต้น

2.5.2 น้ำยางธรรมชาติ (NR latex) [28, 29]

น้ำยางธรรมชาติจากต้นยางพารามีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นคล้ายน้ำมัน หรือสีครีมในทางเคมีจัดเป็นสารแขวนลอยหรือคอลลอยด์ (colloids) มีความหนาแน่นในช่วง 0.975 ถึง 0.980 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ประมาณ 6.5-7.0 มีความหนืด (viscosity) ไม่แน่นอน มีน้ำเป็นองค์ประกอบหลัก เรียกว่า “เซรัม” (serum) และมีอนุภาคยางพอลิไอโซพรีน ขนาด 20-2000 นาโนเมตร (nm) รัยละ 30 ถึง 45 แขนงลอยกระจายตัวอยู่ในเซรัม และมีส่วนประกอบอื่นที่ไม่ใช่ยาง (non rubber substances) เช่น โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต

อีกทั้งยังมีปริมาณสารอนินทรีย์อื่นๆ เช่น แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) ในปริมาณที่ไม่แน่นอน ทั้งนี้ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่น อายุของต้นยาง สายพันธุ์ยาง ฤดูกาลกรีดยาง วิธีการกรีดยาง เป็นต้น ส่วนประกอบของน้ำยางแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ส่วนประกอบและปริมาณสารต่างๆ ในน้ำยางธรรมชาติ

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์)
เนื้อยางแห้ง (dry rubber content, DRC)	33
โปรตีน	1.4
คาร์โบไฮเดรต	1.6
ไขมัน	1
ไกลโคลิพิด (glycolipids) และฟอสโฟลิพิด (phospholipids)	0.5
สารอนินทรีย์	0.5
อื่นๆ	0.4
น้ำ	58.5

2.5.3 สารเคมียาง [31]

สมบัติต่างๆ ของยางเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิอย่างมาก จึงจำเป็นต้องผสมยางดิบคอมพาวด์กับสารเคมีต่างๆ แล้วทำให้ยางสุก เพื่อให้มีสมบัติทางกายภาพที่เสถียรและมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยหลังจากการผสมสารเคมีกับยางดิบแล้ว ยางผสมที่ได้หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า ยางคอมพาวด์ (rubber compound) ถูกนำไปขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ภายใต้ความร้อนและความดัน ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า กระบวนการคงรูปร่างหรือวัลคาไนเซชัน (vulcanization) ยางที่ผ่านกระบวนการคงรูปจะเรียกว่า ยางสุกหรือยางคงรูป (vulcanizate rubber)

โดยทั่วไปสารเคมีที่นำมาใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางสามารถแบ่งออกได้เป็นกลุ่มหลักๆ ดังนี้

2.5.3.1 สารทำให้ยางคงรูป (vulcanization or curing agent)

สารที่ทำให้ยางคงรูปเป็นองค์ประกอบสำคัญในยาง โดยสารนี้จะทำให้โมเลกุลยางเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ระหว่างสายโมเลกุลเกิดเป็นโครงข่าย 3 มิติ (3-dimensional network) โดยทั่วไปสารที่ใช้ในการคงรูปแบ่งได้ 2 ประเภทใหญ่ๆ

2.5.3.1.1 กำมะถัน (sulfur)

ระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน (sulfur vulcanization system) เป็นระบบที่นิยมใช้มากที่สุดกับยางที่มีโครงสร้างโมเลกุลไม่อิ่มตัว (unsaturation) ระบบนี้จำเป็นต้องมีสารกระตุ้น (activators) (ซึ่งก็ออกไซด์รวมกับกรดสเตียริก (stearic acid)) และสารตัวเร่งปฏิกิริยา (accelerators) เพื่อให้อัตราเร็วและประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาคงรูปสูงขึ้น สัดส่วนของการใช้กำมะถันต่อสารตัวเร่งจะเป็นตัวกำหนดชนิดพันธะเคมีที่เกิดขึ้นในยาง เมื่อมีปริมาณกำมะถันมากและปริมาณสารตัวเร่งน้อย พันธะเชื่อมขวางส่วนใหญ่จะเกิดผ่านพันธะพอลิซัลฟิดิก (polysulfidic) และแบบวง (cyclic) ระบบนี้เรียกว่าระบบธรรมดาหรือ conventional vulcanization (CV system) แต่ถ้าใช้ปริมาณกำมะถันน้อยและปริมาณสารตัวเร่งมาก การเชื่อมขวางจะเกิดผ่านพันธะมอนอซัลฟิดิก (monosulfidic) หรือไดซัลฟิดิก (disulfidic) เรียกระบบนี้ว่าระบบประสิทธิภาพหรือ efficient vulcanization (EV system) และระบบสุดท้ายคือระบบกึ่งประสิทธิภาพ (semi-EV system) ซึ่งจะประกอบด้วยพันธะพอลิซัลฟิดิกและมอนอซัลฟิดิก พันธะเคมีแบบพอลิซัลฟิดิกจะให้ยางที่มีสมบัติเชิงกลดีแต่ไม่ทนต่อความร้อน ในขณะที่ยางที่มีพันธะแบบมอนอซัลฟิดิกจะให้สมบัติเชิงกลที่ต่ำกว่า แต่ยางจะมีความเสถียรทางความร้อนสูง

2.5.3.1.2 สารเคมีอื่น

- โลหะออกไซด์ เช่น ZnO ใช้เป็นสารทำให้ยางคงรูปในยางนีโอพรีน (neoprene) ร่วมกับแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)
- สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ (difunctional group compound) เช่น อีพ็อกซีเรซิน (epoxy resin) ในยางไนไตรด์ บิวทาไดอิน (nitrile-butadiene rubber, NBR) ใช้ควิโนนไดออกไซด์ (quinonedioximes) ในยางบิวไทล์ (butyl rubber, IIR) เป็นต้น

- เพอร์ออกไซด์ เป็นสารคงรูปที่สำคัญสำหรับยางที่มีโมเลกุลอิ่มตัว (saturated) เช่น ยางเอทิลีนโพรพิลีน (ethylene-propylene rubber, EPM) เป็นต้น แต่ก็สามารถใช้เป็นสารคงรูปสำหรับยางที่ไม่อิ่มตัว เช่น ยางธรรมชาติ ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (styrene-butadiene rubber, SBR) และยางไนไตรล์

2.5.3.2 สารตัวเร่ง (accelerators)

การใช้สารตัวเร่งเป็นสิ่งจำเป็นเนื่องจากการคงรูปด้วยการใช้กำมะถันเพียงอย่างเดียวจะเกิดขึ้นช้ามากแม้ที่อุณหภูมิสูง ต้องใช้เวลาในการคงรูปหลายชั่วโมงและต้องใช้กำมะถันในปริมาณสูง โยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลต่ำ การเติมสารตัวเร่งลงไปเพียงเล็กน้อยจะทำให้ปฏิกิริยาระหว่างยางกับกำมะถันเกิดได้เร็วขึ้น ลดระยะเวลาที่ใช้ในการคงรูป ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้กำมะถันในปริมาณสูงและยางคงรูปที่ได้จะมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงขึ้น โดยสารตัวเร่งสามารถแบ่งออกได้เป็นกลุ่มใหญ่ๆ ได้ 9 กลุ่ม คือ แอลดีไฮด์-เอมีน (aldehyde-amine) เอมีน (amines) กัวนิติน (guanidines) ไทโอยูเรีย (thioureas) ไทอะโซล (thioazoles) ไทยูแรม (thiurams) ซัลฟีนามิด (sulfenamides) ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamates) และแซนเทต (xanthates) โดยการผลิตยางเพื่อให้ได้สมบัติตามต้องการนั้น จำเป็นต้องเลือกชนิดและปริมาณของสารตัวเร่งให้เหมาะสม

2.5.3.3 สารกระตุ้น (activators)

สารกระตุ้น คือสารเคมีที่ใส่ลงไปในยางเพื่อทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา คงรูปเร็วขึ้น เพราะสารเคมีกลุ่มนี้จะเข้าไปกระตุ้นตัวเร่งให้มีประสิทธิภาพการทำงานสูงขึ้น ทำให้ยางมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา คงรูปสูงขึ้น โดยสารกระตุ้นที่นิยมใช้กันนั้นส่วนใหญ่เป็น ออกไซด์ของโลหะ เช่น ซิงก์ออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และออกไซด์ของตะกั่ว ทั้งนี้ซิงก์ออกไซด์ จัดเป็นสารกระตุ้นที่นิยมใช้กันมากที่สุด โดยทั่วไปนิยมใช้ซิงก์ออกไซด์ร่วมกับกรดไขมัน (กรดสเตียริก) เพราะเมื่อสารเคมีทั้งสองทำปฏิกิริยากันจะเกิดเป็นซิงก์สเตียเรตที่สามารถละลายในยางได้ง่าย

2.5.3.4 สารตัวเติม (fillers)

สารตัวเติม หมายถึง สารอื่นๆ ที่ไม่ใช่ยางที่ใส่ลงไปในยางเพื่อลดต้นทุนในการผลิตหรือปรับปรุงสมบัติของยางให้ดีขึ้น เช่น เขม่าดำ (carbon black) แคลเซียมคาร์บอเนต

(calcium carbonate) และซิลิกา (silica) เป็นต้น ทั้งนี้สารตัวเติมสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ ตามแหล่งที่มาคือ สารตัวเติมที่ได้จากการสังเคราะห์ ได้แก่ ผงเขม่าดำ ซิลิกา และแคลเซียมคาร์บอเนต เป็นต้น และอีกประเภทหนึ่งคือสารเสริมแรงที่มีอยู่ในธรรมชาติ เช่น ดินขาว (clay) จากแร่หิน แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยและกระดองปลาหมึก ไคติน (chitin) จากกระดองปู รวมไปถึงเส้นใยต่างๆ ที่ได้จากไม้ไผ่ (bamboo) และกากมะพร้าว (coir) เป็นต้น

2.5.4 การผสมเคมียาง (mixing) [32]

เครื่องมือในการผสมเคมียางโดยทั่วไปมี 2 ระบบ คือ เครื่องบดผสมระบบปิด (internal mixer) เช่น เครื่องแบนเบอร์รี (banbury) เครื่องนวด (kneader) เป็นต้น และเครื่องบดระบบเปิด เช่น เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ขั้นตอนการเติมสารเคมีต่างๆ โดยทั่วไปขั้นแรกเป็นการบดยางให้นิ่มจากนั้นจึงเติมสารที่กระจายตัวในตัวกลางยางได้ยากก่อน เช่น ซิงก์ออกไซด์ กรดสเตียริก ผงเขม่าดำ เนื่องจากอุณหภูมิในการบดยังต่ำ และอีกทั้งยางมีความหนืดสูง แรงกระทำเชิงกลจึงมีมาก จากนั้นจึงเติมสารตัวเติมที่ไม่เสริมแรง สารอื่นๆ และน้ำมัน สารที่ควรเติมลำดับสุดท้ายคือ สารตัวเร่ง กำมะถัน และสารป้องกันยางตาย (scorch)

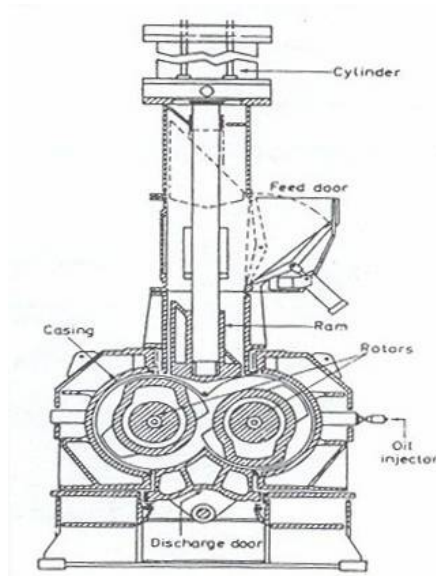
2.5.4.1 เครื่องบดผสมระบบปิด (internal mixer)

เครื่องบดผสมระบบปิด (ภาพที่ 2.10) เป็นเครื่องผสมยางที่ใช้กันมากที่สุด โดยตัวเครื่องประกอบด้วยองค์ประกอบ 4 ส่วน คือ ห้องผสม (chamber) ตัวบดผสม (rotor) ทำหน้าที่บดยางและคลุกเคล้ากับสารเคมี แท่งกด (ram) และระบบหล่อเย็น (cooling system) เครื่องผสมระบบปิดมีความสะดวกในการผสมสูงกว่าการใช้เครื่องบดสองลูกกลิ้ง สารเคมีไม่ฟุ้งกระจายระหว่างการผสม อีกทั้งยังลดการสูญเสียสารเคมี ลดความผิดพลาด เนื่องจากการใช้สามารถผสมได้ครั้งละ 50-100 กิโลกรัม ตัวอย่างของเครื่องผสมระบบปิด ได้แก่ เครื่องแบนเบอร์รี (banbury mixer) และเครื่องนวด (kneader mixer)

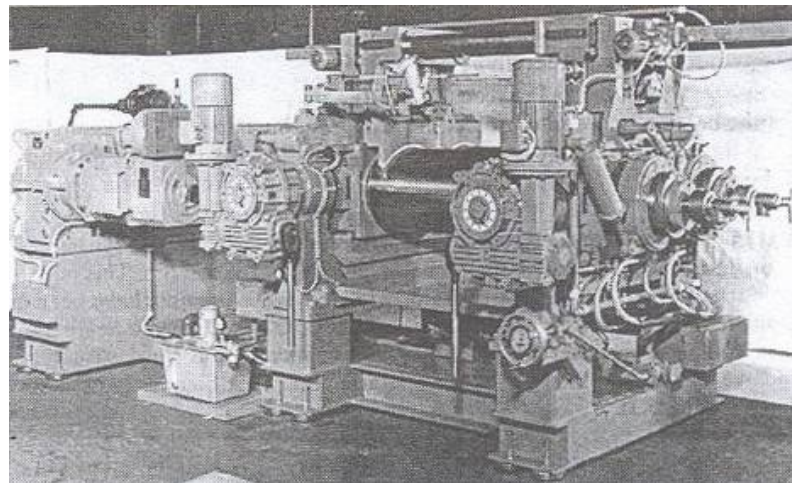
2.5.4.2 เครื่องบดผสมระบบเปิด

เครื่องบดผสมระบบเปิด เช่น เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง เป็นเครื่องบดยางที่ประกอบด้วยลูกกลิ้งสองลูกบีบอัดและบดยางให้โมเลกุลของยางขาด ส่งผลให้ขนาดของโมเลกุลยางที่ใหญ่เล็กลง ความยาวของสายโซ่ต่ำลง ทำให้ยางนิ่ม สามารถแปรรูปได้ง่ายและทำให้สารเคมีผสมเข้าไปในเนื้อยางได้ง่าย การลดความหนืดของยางก่อนการเติมสารเคมีลงไป เรียกว่า mastication โดยการที่จะทำให้ยางนิ่มลงนั้นขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ความเร็วของผิวลูกกลิ้งทั้ง

สอง โดยที่ลูกกลิ้งหน้าจะช้ากว่าลูกกลิ้งหลัง อัตราส่วนความเร็วระหว่างลูกกลิ้งหน้ากับลูกกลิ้งหลัง เรียกว่า friction ratio คุณสมบัติของลูกกลิ้งก็ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการทำ mastication กล่าวคือ ถ้าคุณสมบัติต่ำอย่างจะมีความเหนียวสูง ส่งผลทำให้มีแรงเฉือนสูง การฉีกขาดของสายโซ่ โมเลกุลยางก็จะสูงขึ้น ถ้าคุณสมบัติสูงยางจะนิ่มลงเนื่องจากถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย



ภาพที่ 2.10 เครื่องบดผสมระบบปิด



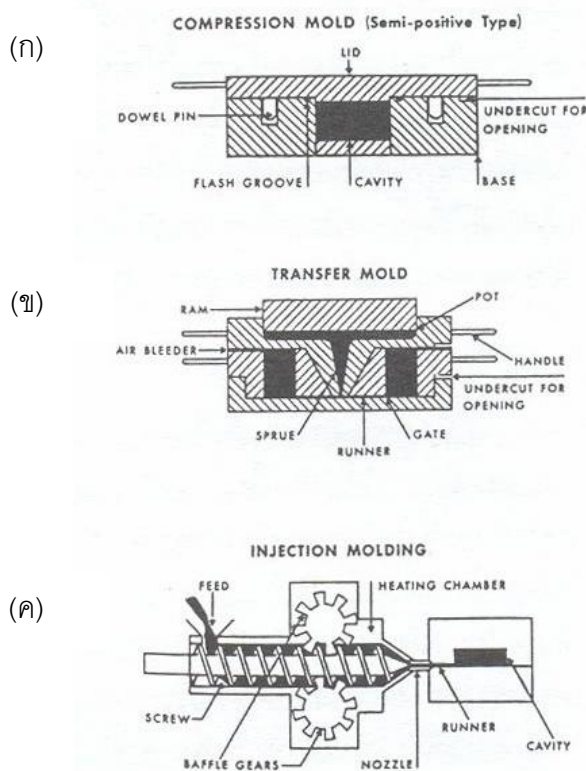
ภาพที่ 2.11 เครื่องบดผสมระบบเปิด

2.5.5 การขึ้นรูปและคงรูปยาง (rubber forming and vulcanization)

การขึ้นรูปและการทำให้ยางคงรูปเป็นขั้นตอนสำคัญในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง โดยการคงรูปยางนั้นเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนจากยางดิบ (raw rubber) ไปเป็นยางสุกหรือยางคงรูป เนื่องจากยางดิบมีความยืดหยุ่นต่ำ ไหลได้ง่าย อีกทั้งยังไม่มีเสถียรภาพทางรูปร่าง จึงมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องแปรรูปยางดิบให้เป็นยางสุกที่ไม่สามารถไหลได้อีก มีสมบัติเป็นเทอร์โมเซตโดยกระบวนการคงรูปนั้นจะทำให้ยางมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบโครงข่าย 3 มิติ หรือที่เรียกว่าการเกิดเชื่อมขวาง ยางคงรูปที่ได้จึงมีความยืดหยุ่นและเสถียรภาพสูงขึ้น ส่วนการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ยางนั้นก็คือการกำหนดรูปร่างผลิตภัณฑ์ยาง

2.5.5.1 การใช้แม่พิมพ์ (moulding)

การใช้แม่พิมพ์ขึ้นรูปยางเป็นการขึ้นรูปยางพร้อมๆ กับการเกิดปฏิกิริยาคงรูป โดยอาศัยความร้อนและความดัน แม่พิมพ์ที่ใช้ในการขึ้นรูปมีหลายแบบ ได้แก่ แบบอัด (compression mould) แบบกึ่งฉีด (transfer mould) และแบบฉีด (injection mould) ภาพที่ 2.12 แสดงลักษณะของแม่พิมพ์แบบต่างๆ



ภาพที่ 2.12 การขึ้นรูปโดยแม่พิมพ์แบบต่างๆ (ก) แบบอัด (ข) แบบกึ่งฉีดและ (ค) แบบฉีด

แม่พิมพ์แบบอัด เป็นแม่พิมพ์ราคาถูกใช้กัน นิยมใช้อย่างกว้างขวาง ประกอบด้วยฝา 2 ชั้นที่ยึดกันด้วยสลัก ฝาด้านหนึ่งเป็นรูปร่างของผลิตภัณฑ์ จะใส่ยางลงในฝาด้านนี้ และนำฝาดีกอันหนึ่งปิดลง ว่างฝากทั้งสองในเครื่องอัดพร้อมทั้งให้ความร้อนยางจากจะเริ่มไหลจนกระทั่งเต็มช่องของแม่พิมพ์ ส่วนแม่พิมพ์แบบกึ่งฉีดส่วนประกอบของแม่พิมพ์มากกว่า 2 ส่วน ยางจะถูกอัดเข้าไปในส่วนที่เรียกว่า pot เข้าไปยังช่องของแม่พิมพ์ซึ่งสามารถกำหนดรูปร่างของผลิตภัณฑ์ได้ สามารถใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่ซับซ้อนได้ แม่พิมพ์แบบฉีดเป็นแบบที่ได้รับการพัฒนามาจาก 2 แบบแรก ประกอบด้วยเครื่องที่เป็นส่วนทำให้ยางนิ่มแล้วฉีดยางเข้าพิมพ์ อัตราเร็วในการผลิตสูงเหมาะกับการผลิตชิ้นส่วนที่ซับซ้อนและมีปริมาณการผลิตสูง ข้อเสียคือมีราคาสูงมาก

2.5.5.2 การอัดผ่านตาย (extrusion)

การอัดยางผ่านรูตาย (die) ที่มีรูปร่างตามลักษณะของผลิตภัณฑ์ การผลิตอาศัยเครื่องอัดซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ อาศัยแรงอัดจากแรม (ram) และอาศัยแรงอัดจากการหมุนของสกรู (screw) โดยชนิดหลังเป็นที่นิยมใช้มากกว่า เรียกกันว่าเอ็กทรูเดอร์ (extruder) ผลิตภัณฑ์ยางที่ขึ้นรูปโดยใช้วิธีนี้ เช่น ท่อยาง ยางรัดของ และยางหุ้มสายเคเบิล เป็นต้น

2.5.6 สมบัติพื้นฐานของยาง

ยางถูกนำไปใช้ในงานทางวิศวกรรมอย่างหลากหลาย เนื่องจากมีสมบัติเด่นๆ หลายประการ อาทิ มีความเป็นฉนวนไฟฟ้าและความร้อนสูง กลับคืนสู่รูปร่างเดิมเมื่อแรงที่มากระทำหมดไป อัตราการซึมผ่านของแก๊สต่ำ ดังนั้นยางจึงถูกนำมาใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย เช่น ยางล้อยานพาหนะ ยางปูพื้น พื้นรองเท้า สายพาน ลูกโป่ง ผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ เสื่อกันฝน ท่อยาง ฯลฯ

โดยทั่วไป ยางสามารถจำแนกได้ 2 กลุ่ม คือ ยางดิบ และยางคงรูป เมื่อยางดิบถูกนำไปผสมกับสารเคมีจะได้เป็นยางคอมปาวด์ ซึ่งสมบัติของยางคอมปาวด์จะมีบทบาทสำคัญต่อกระบวนการผลิต และยางคงรูปที่ได้จะมีสมบัติเปลี่ยนไปเมื่อผ่านกระบวนการคงรูปด้วยความร้อนและความดัน

2.5.6.1 สมบัติของยางคอมปาวด์

สมบัติยางคอมปาวด์ขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น ชนิดของยาง ชนิดและปริมาณของสารตัวเติมและสารทำให้ยางนิ่ม เป็นต้น เนื่องจากยางมีสมบัติวิสโคอิลาสติก (viscoelastic) คือประกอบด้วยส่วนที่เป็นของเหลวหนืดที่สามารถไหลได้ (viscous) และส่วนที่เป็นของแข็งยืดหยุ่น (elastic) สัดส่วนองค์ประกอบส่วนที่เป็นของเหลวหนืดที่สามารถไหลได้และองค์ประกอบส่วนที่เป็นของแข็งยืดหยุ่นในยางคอมปาวด์จึงมีความสำคัญอย่างมากต่อกระบวนการขึ้นรูปของยาง

โดยสมบัติที่สำคัญของยางคอมปาวด์คือ ความสามารถในการไหล สมบัตินี้อาจจะแสดงในรูปของความหนืด (viscosity) สมบัติการคงรูปหรือลักษณะการคงรูป (cure characteristics) ความเหนียวติดกัน (tack) และความแข็งแรงของยางไม่คงรูป

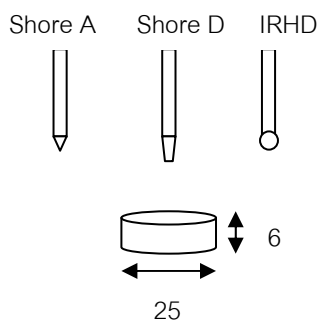
2.5.6.2 สมบัติของยางคงรูป

2.5.6.2.1 ความแข็ง (Hardness)

ความแข็งหมายถึงความต้านทานของพื้นผิวต่อการทะลุทะลวง (penetration) ของตัวกด (indenter) ที่มีขนาดเล็กเฉพาะและภายใต้แรงกดที่กำหนด

หน่วยวัดความแข็งของยางมีอยู่ 2 หน่วยคือ IRHD (international rubber hardness degree) และหน่วยชอร์ (shore unit) โดยหน่วย IRHD นั้นจะมีลูกกลมแข็ง (rigid ball) แทนตัวกดและแรงกดมาจากน้ำหนักที่คงที่ ส่วนเครื่องวัดความแข็งในหน่วยชอร์นั้นเรียกว่า เครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) นิยมใช้กันมาก 2 แบบ คือ แบบชอร์เอ (shore A) และแบบชอร์ดี (shore D)

- เครื่องดูโรมิเตอร์แบบชอร์เอ เหมาะกับการวัดความแข็งของยางที่อ่อนมากๆ จนถึงยางที่มีความแข็งค่อนข้างสูง (90 ชอร์เอ) ตัวกดจะเป็นแท่งรูปโคนที่อ (blunt conical indenter)
- เครื่องดูโรมิเตอร์แบบชอร์ดี เหมาะกับการวัดความแข็งของยางที่แข็งมากๆ (สูงกว่า 90 ชอร์เอ) ตัวกดจะเป็นแท่งรูปโคนแหลม (point conical indenter)



ภาพที่ 2.13 ชี้นทดสอบและหัวกดแบบต่างๆ สำหรับวัดค่าความแข็ง

2.5.6.2 สมบัติแรงดึง (tensile properties)

สมบัติแรงดึง ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) การยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) และค่าโมดูลัส (modulus) ซึ่งสมบัติต่างๆ เหล่านี้สามารถวัดได้โดยการดึงขึ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ที่อัตราการดึงคงที่ (constant crosshead speed) ด้วยเครื่องทดสอบที่เรียกว่า universal testing machine (UTM) ค่าที่วัดได้จากการทดสอบจะเป็นค่าของแรงดึง (tension force) ซึ่งแปรผันตามระยะทางการดึง (deformation) ผู้ทดสอบสามารถนำค่าเหล่านี้ไปคำนวณหาค่าความเค้น (stress, S) และความเครียด (strain, e) ได้จากสมการที่ 2.9 และ 2.10

$$S = F/A \quad (2.9)$$

$$e = \Delta L/L_0 \quad (2.10)$$

เมื่อ	F	คือ ค่าแรงดึง
	A	คือ ค่าพื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบ
	ΔL	คือ ระยะที่ย่างเกิดการยืดตัว
	L_0	คือ ความยาวตั้งต้นของชิ้นทดสอบ

เนื่องจากในระหว่างการทดสอบ พื้นที่หน้าตัดของยางจะไม่คงที่ กล่าวคือพื้นที่หน้าตัดของยางจะลดลงตามระยะทางที่ยืดตัว ด้วยเหตุนี้ ในการทดสอบส่วนใหญ่จึงนิยมกำหนดให้พื้นที่หน้าตัดของยางมีค่าคงที่ตลอดการทดสอบคือมีค่าเท่ากับพื้นที่หน้าตัดตั้งต้น (ความกว้างตั้งต้นคูณกับความหนาตั้งต้นของชิ้นทดสอบ) ค่าความเค้นที่คำนวณได้จากการใช้ค่าพื้นที่หน้าตัดที่คงที่นี้เรียกว่าค่าความเค้นเชิงวิศวกรรม (engineering stress, S_e)

2.5.6.2.2.1 ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength, TS)

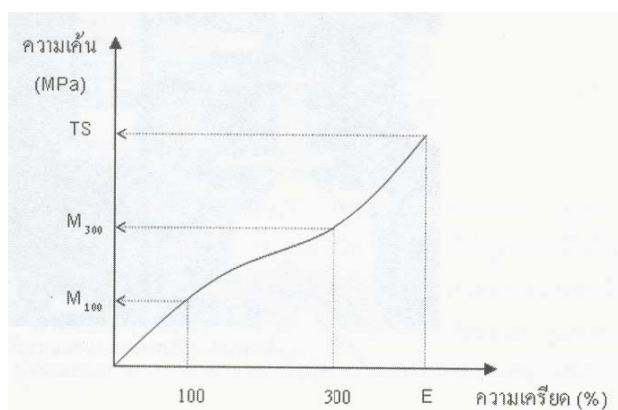
ค่าแรงดึงสูงสุดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่หรือค่าความเค้นสูงสุดที่ใช้ในการดึงขึ้นทดสอบมาตรฐานให้ขาดที่อัตราเร็วในการดึงคงที่มีหน่วยเป็นเมกะปาสกาล (MPa หรือ N/mm^2) ค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางจะอยู่ในช่วง 7 ถึงมากกว่า 45 เมกะปาสกาล ขึ้นกับชนิดของยางและสูตรการผสมเคมียาง

2.5.6.2.2.2 การยืดตัวหรือความเครียด (elongation or strain)

คือ ค่าการยืดตัวของขึ้นทดสอบที่เกิดจากแรงดึง ซึ่งจะแสดงในรูปร้อยละการยืดตัวเมื่อเทียบกับความยาวตั้งต้น เช่น การยืดตัวที่ระยะ 300% หมายถึงขึ้นทดสอบจะถูกดึงยืดออกไปจนมีความยาวเป็น 4 เท่าของความยาวเริ่มต้น ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break, E_b) คือระดับการยืดตัว ณ จุดขาดของขึ้นทดสอบ ซึ่งค่าความเค้น ณ จุดนี้คือค่าความทนทานต่อแรงดึงนั่นเอง โดยทั่วไป การยืดตัว ณ จุดขาดของยางมีค่าอยู่ในช่วง 100% ถึง 1,000% ขึ้นกับชนิดของยางและสูตรการผสมเคมียาง

2.5.6.2.2.3 โมดูลัส (modulus, M)

โมดูลัสสำหรับยาง หมายถึงความเค้นที่ต้องใช้ในการดึงยางให้ยืดตัวได้ตามความยาวที่กำหนด (โดยทั่วไปจะกำหนดการยืดตัวไว้ที่ 100% และ 300%) เช่น หากยางมีค่า 100% โมดูลัส (M_{100}) เท่ากับ 5 เมกะปาสกาลหมายถึงการที่จะดึงยางให้ได้ 100% ของการยืดตัวจะต้องใช้ความเค้นเท่ากับ 5 เมกะปาสกาล



ภาพที่ 2.14 ตัวอย่างของเส้นกราฟที่ได้จากการทดสอบสมบัติแรงดึง

2.5.7 การทดสอบสมบัติของยาง

จุดประสงค์หลักการทดสอบสมบัติของยาง คือควบคุมคุณภาพและพัฒนาสูตรเคมียางให้ดียิ่งขึ้น โดยมีวิธีการตามมาตรฐานที่ระบุในตารางที่ 2.5 วิธีการทดสอบสมบัติของยางตามมาตรฐานต่างๆ จะไม่แตกต่างกันมากนัก ส่วนใหญ่มีเกณฑ์การทดสอบที่คล้ายๆ กัน แต่อาจจะแตกต่างกันในรายละเอียดปลีกย่อย

2.5.7.1 การทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์

2.5.7.1.1 สภาพพลาสติก (plasticity)

เนื่องจากสภาพพลาสติกเป็นสมบัติที่ใช้บ่งบอกถึงความสามารถในการไหลหรือการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยางคอมปาวด์ โดยเครื่องที่ใช้วัดเรียกว่า “เครื่องมูนีวิสโคมิเตอร์” (mooney viscometer) ค่าที่แสดงถึงความสามารถในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจะแสดงในรูปของความหนืด กล่าวคือยางที่มีความหนืดสูงจะมีความสามารถในการเปลี่ยนรูปร่างต่ำ ส่วนยางที่มีความหนืดต่ำก็จะไหลง่ายทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปได้ง่าย

ตารางที่ 2.5 มาตรฐานต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติยาง

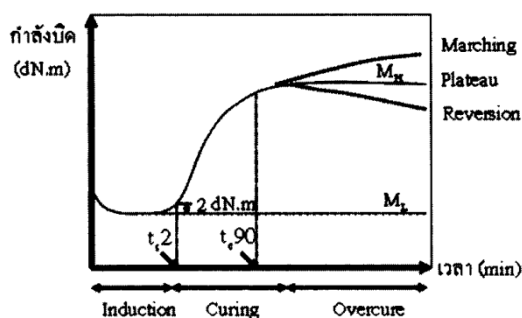
ชื่อย่อ	ชื่อเต็ม	ประเทศ
ASTM	American Society for Testing and Materials	สหรัฐอเมริกา
ISO	International Organization for Standardization	นานาชาติ
JIS	Japanese Industrial Standard	ญี่ปุ่น
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.	เยอรมัน
BS	British Standard	อังกฤษ

2.5.7.1.2 ลักษณะการคงรูป (cure characteristics)

ลักษณะการคงรูปของยางสามารถบ่งบอกว่าเกิดความผิดปกติในระหว่างขั้นตอนการผสมหรือไม่ เช่น หากมีการซั่งน้ำหนักของสารกลุ่มที่ทำให้ยางคงรูปผิดหรืออาจเติมสารเคมีดังกล่าวผิดขั้นตอนก็จะส่งผลให้ลักษณะการคงรูปของยางผิดปกติ โดยเครื่องที่นิยมใช้ มีอยู่ 2 ชนิด

2.5.7.1.2.1 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบจานแกว่ง (oscillating disc rheometer, ODR)

ตัวเครื่องประกอบด้วยโรเตอร์ซึ่งเคลื่อนที่ระหว่างด้ายบนกับด้ายล่าง โรเตอร์เครื่อง ODR มีรูปร่างเป็นรูปโคนคู่ประกบ (biconical shape) และการเคลื่อนที่ของโรเตอร์ในระหว่างการทดสอบจะแกว่งในมุมแคบๆ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการทำลายโครงข่าย 3 มิติ เมื่อความร้อนถึงอุณหภูมิที่ตั้งไว้ นำตัวอย่างยางคอมปาวด์ประมาณ 9 ลูกบาศก์เซนติเมตร ไปวางไว้บนโรเตอร์ ด้ายบนก็จะเลื่อนมาประกบกับด้ายล่าง ความดันที่เกิดขึ้นจะอัดยางให้ไหลจนเต็มเบ้าพิมพ์ โรเตอร์จะเริ่มแกว่งไป-มา ในมุมแคบๆ จากนั้นกับันทึบแรงที่ใช้ในการแกว่งตามเวลาและได้เส้นกราฟการคงรูป (cure curve) ดังรูป 2.15



ภาพที่ 2.15 ลักษณะการคงรูปที่ได้จากเครื่อง ODR

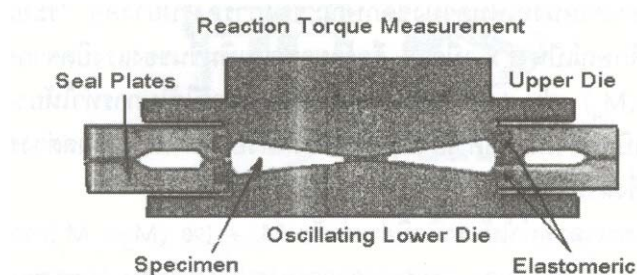
ลักษณะกราฟแบ่งได้เป็น 3 ช่วงใหญ่

- ช่วงเริ่มต้น : ยางอ่อนตัวทำให้แรงบิดลดลง จนเมื่ออุณหภูมิของยางเข้าสมดุล ความหนืดจะคงที่ และค่าความหนืดนี้เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความแข็งแรงของยางที่ยังไม่คงรูป
- ช่วงการคงรูป : ความร้อนจะทำให้ยางเริ่มเกิดการคงรูป ระยะเวลาตั้งแต่ปิดด้ายถึงเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูป เรียกว่า “ระยะเวลาสกอร์ช (scorch time)” ซึ่งจะบอกถึงระยะเวลาที่ยางยังสามารถไหลได้
- ช่วงการคงรูปที่มากเกินไป : เมื่อปฏิกิริยาการคงรูปเกิดสมบูรณ์แล้ว ความร้อนที่ได้รับต่อไปจะทำให้เกิดทั้งปฏิกิริยาการคงรูปและปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ถ้าปฏิกิริยาทั้งสองเกิดขึ้นในอัตราเร็วใกล้เคียงกัน แรงบิดจะคงที่ตามเส้น plateau ถ้าปฏิกิริยาการคงรูป

เกิดได้มากกว่าแรงบิดจะเพิ่มขึ้นตามเส้น marching แต่ถ้า
ปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเกิดได้มากกว่าแรงบิดจะลดลงตามเส้น
Reversion

2.5.7.1.2.2 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ (moving die rheometer, MDR)

หลักการทำงานและวิธีทดสอบเหมือน ODR แต่ไม่มี
โรเตอร์ ดีกว่าตรงที่มีแรงเสียดทานต่ำกว่า ถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่า และสามารถแยกค่าความเค้น
ที่วัดได้ออกเป็น 2 องค์ประกอบย่อย คือ องค์ประกอบส่วนที่เป็นของแข็งยืดหยุ่น และองค์ประกอบ
ที่เป็นของเหลวหนืด



ภาพที่ 2.16 ลักษณะเครื่อง MDR

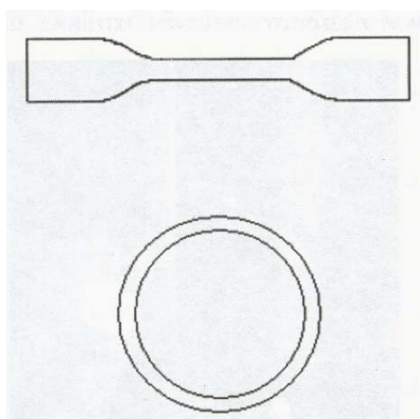
2.5.7.2 การทดสอบสมบัติของยางคงรูป

2.5.7.2.1 การทดสอบวัดความแข็ง

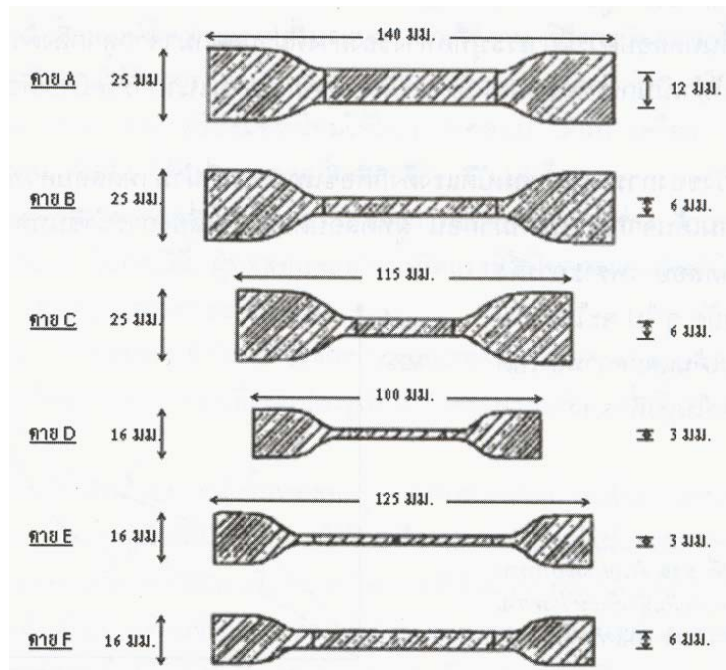
สำหรับการวัดค่าความแข็งด้วยเครื่องดูโรมิเตอร์ มาตรฐาน ASTM D-2240 ได้กำหนดไว้ว่าชิ้นทดสอบควรมีความหนาอย่างน้อย 6 มิลลิเมตร เมื่อกดหัวลงบนชิ้นทดสอบ ยางที่อยู่บริเวณรอบๆ จุดที่ถูกกดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเพื่อตอบสนองต่อแรงกด หากชิ้นตัวอย่างบางมากเกินไป การตอบสนองต่อแรงกด จะไม่ได้เกิดจากยางเท่านั้น แต่จะรวมถึงการตอบสนองที่เกิดจากฐานกดซึ่งเป็นโลหะ ทำให้ค่าความแข็งที่ได้สูงกว่าปกติ และควรหลีกเลี่ยงการวัดบริเวณขอบ เนื่องจากจะทำให้ความแข็งที่วัดได้ต่ำกว่าความเป็นจริง เพราะยางสามารถยุบตัวหรือเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ง่ายบริเวณขอบ การกดหัวลงบนชิ้นทดสอบต้องทำอย่างรวดเร็ว และต้องออกแรงกดให้มากพอที่จำให้ฐานของหัวกดแนบสนิทกับชิ้นทดสอบแล้วจึงอ่านค่าความแข็งภายใน 1 วินาที วัดอย่างน้อย 5 ตำแหน่งแล้วหาค่าเฉลี่ย

2.5.7.2.2 การทดสอบสมบัติแรงดึง (testing of tensile properties)

สมบัติแรงดึงของยางสามารถวัดได้โดยการดึงขึ้นทดสอบมาตรฐานจนขาดด้วยความเร็วคงที่ ในระหว่างการดึง เครื่องจะทำการวัดและทำการบันทึกค่าแรงดึงที่เปลี่ยนไปกับระยะทางการยืดตัวของชิ้นทดสอบ แล้วนำค่าที่วัดได้ไปคำนวณและพล็อตเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียด พร้อมทั้งคำนวณหาค่าความทนทานต่อแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาดและโมดูลัสที่ความเครียดต่างๆ โดยชิ้นทดสอบควรได้รับการคงรูปมาไม่น้อยกว่า 16 ชั่วโมง และไม่นานเกิน 96 ชั่วโมง รูปร่างของชิ้นทดสอบ แบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ รูปดัมเบลล์ และรูปวงแหวน มาตรฐาน ASTM ได้แบ่งชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ ออกเป็น 6 ขนาด ตั้งแต่ตายเอถึงเอฟ และแบ่งชิ้นทดสอบรูปวงแหวนออกเป็น 2 ขนาดคือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 มิลลิเมตร และ 100 มิลลิเมตร

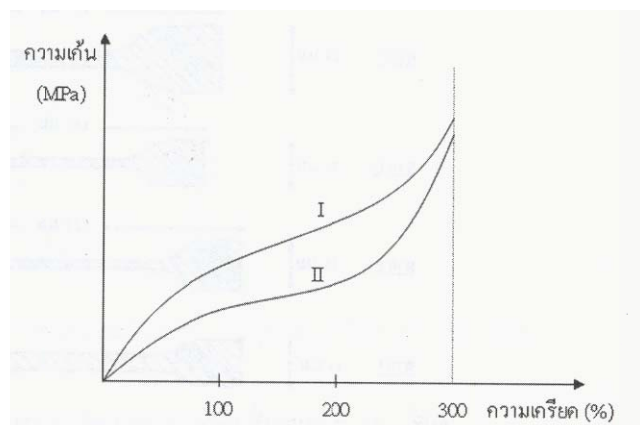


ภาพที่ 2.17 รูปร่างของชิ้นทดสอบสำหรับทดสอบสมบัติแรงดึงรูปดัมเบลล์และ รูปวงแหวน



ภาพที่ 2.18 รูปร่างชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์แบบต่าง ตามมาตรฐาน ASTM D412

ข้อควรระวังของการทดสอบสมบัติแรงดึงคือชิ้นทดสอบจะต้องไม่เคยได้รับแรงหรือความเค้นจากภายนอกมาก่อน เพราะการดึงในครั้งแรก และครั้งถัดๆ ไปค่าความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดที่แตกต่างกัน แสดงดังภาพที่ 2.19



ภาพที่ 2.19 ตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของยาง

จากภาพเส้นที่ I ซึ่งเป็นการดึงครั้งแรก จะให้ค่าความเค้นสูงกว่าเส้นที่ II ซึ่งเป็นการดึงในครั้งที่ 2

2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lin และ Li [33] ศึกษาการเตรียมนาโนไวร์ซิงก์ออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกสูงจากวิธีสลายตัวทางความร้อนของซิงก์แอสีเทตไดไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลา 1 ถึง 12 ชั่วโมง โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเวลา 3 ชั่วโมง เพียงพอที่จะทำให้ซิงก์ออกไซด์ที่ได้ปราศจากสารปนเปื้อนตัวอื่น อีกทั้งอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 40 นาโนเมตรและมีความยาวอยู่ในช่วง 1 - 3 ไมโครเมตร

Aneesh และคณะ [34] ศึกษาการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) โดยเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในตัวทำละลายเมทานอลที่ความเข้มข้น 0.2 - 0.5 โมลต่อลิตร จำนวน 25 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปผสมลงในสารละลายของซิงก์แอสีเทตในตัวทำละลายเมทานอลที่ความเข้มข้น 0.1 M จำนวน 50 มิลลิลิตร นำสารละลายที่ได้ไปเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 100 - 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง จะได้ผลึกสีขาวของซิงก์ออกไซด์ นำไปล้างด้วยเมทานอล กรองและอบที่ 60 องศาเซลเซียส เมื่อทำการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction, XRD) พบว่าซิงก์ออกไซด์มีขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 7 - 24 นาโนเมตร และขนาดของอนุภาคจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น (โซเดียมไฮดรอกไซด์) กล่าวคือเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูงขึ้นขนาดของอนุภาคก็จะใหญ่ขึ้นตามไปด้วย

Lee และคณะ [35] ศึกษาการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ที่จากวิธีโซล-เจล โดยทำการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์จากการผสมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร กับสารละลายซิงก์แอสีเทต ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออนลงไปจนทำให้สารละลายมีพีเอชเท่ากับ 6 เก็บสารละลายที่ได้ไว้ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำไปไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 สัปดาห์ นำสารละลายที่ได้มาส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) พบว่าซิงก์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล เวิร์ทไซต์ (hexagonal wurtzite) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50 นาโนเมตร และความยาวประมาณ 200 นาโนเมตร

Jing และคณะ [36] ศึกษาการเตรียมซิงก์ออกไซด์โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ผสมกับซิงก์ซัลเฟต ($ZnSO_4$) เพื่อให้เกิดเป็นซิงก์ไฮดรอกไซด์ ($Zn(OH)_2$) จากนั้นนำไปผสมกับแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NH_4HCO_3) จะได้ซิงก์คาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) เมื่อผ่านการเผา calcination เพื่อไล่น้ำ สารอินทรีย์และก๊าซต่างๆ ที่อุณหภูมิ 320 430 และ 550 องศา

เซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปล้างด้วยเอทานอลและน้ำกลั่น อบแห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และนำของแข็งที่ได้มาทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าซิงก์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยสูงขึ้นเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยขนาด 12 18 และ 25 นาโนเมตร เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 320 430 และ 550 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

Kanade และคณะ [37] ศึกษาผลของการใช้ตัวทำละลายที่ต่างกันในการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ เริ่มจากการเตรียมสารละลายของซิงก์แอสีเทตที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และสารละลายของกรดออกซาลิก ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) ที่มีความเข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตร ใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำ นำมาผสมกันเพื่อให้เกิดเป็นซิงก์ออกซาลेट ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$) กรองและชะสารที่ตกตะกอนด้วยเอซีโตน แล้วทำให้แห้งที่ 120 องศาเซลเซียสจากนั้นทำซ้ำอีกรอบโดยการเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเมทานอลและเอทิลีนไกลคอล สุดท้ายจะได้เป็นนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีทั้งขนาดและรูปร่างที่แตกต่าง โดยค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนของอนุภาคที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ อยู่ในช่วง 20 - 22, 14 - 16 และ 13 - 15 นาโนเมตร เมื่อใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำ เมทานอล และเอทิลีนไกลคอลตามลำดับ ส่วนรูปร่างของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) พบว่า รูปร่างซิงก์ออกไซด์เป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้า ทรงกระบอก และผลึกที่ค่อนข้างกลม เมื่อใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำ เมทานอล และเอทิลีนไกลคอล ตามลำดับ

Ganjali และคณะ [38] ศึกษาผลของสารกระตุ้น 5 ชนิด ได้แก่ ซิงก์ออกไซด์ ซิงก์สเตียเรต แคลเซียมออกไซด์ สารประกอบเชิงซ้อนของซิงก์กับไฮดรอลไดโกลคอล และนาโนซิงก์ออกไซด์ ต่อลักษณะการคงรูปและสมบัติเชิงกลของยางผสมระหว่างธรรมชาติกับยางสไตรีนบิวทาไดอีน จากการทดลองพบว่าการใช้นาโนซิงก์ออกไซด์เป็นสารกระตุ้นสามารถเพิ่มสมบัติแรงดึงและความต้านทานการขาดฉีกเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวและการลดลงของขนาดอนุภาค สารประกอบเชิงซ้อนของซิงก์กับไฮดรอลไดโกลคอลให้ผลที่ใกล้เคียงกับซิงก์ออกไซด์เนื่องจากมีการกระจายตัวในเนื้อยางได้ดี ซิงก์สเตียเรตเป็นสารกระตุ้นที่ไม่ดีนักแต่สามารถใช้ร่วมกับซิงก์ออกไซด์เพื่อปรับปรุงสมบัติแรงดึงได้ ส่วนแคลเซียมออกไซด์เป็นสารกระตุ้นที่แย่ที่สุดเมื่อเทียบกับสารกระตุ้นชนิดอื่นๆ

บทที่ 3

วิธีดำเนินการทดลอง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์

- 3.1.1.1 ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 250 และ 500 มิลลิลิตร
- 3.1.1.2 ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.1.3 ขวดรูปชมพู่ (conical flask)
- 3.1.1.4 ขวดลดความดัน (suction flask)
- 3.1.1.5 ขวดน้ำกลั่น (inject bottle)
- 3.1.1.6 ช้อนตักสาร (spoon)
- 3.1.1.7 แท่งแก้ว (stirring rod)
- 3.1.1.8 เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียด (laboratory weighting, Mettler Toledo, AB204-S)
- 3.1.1.9 เครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer, Wisestir, MS-MP4)
- 3.1.1.10 แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
- 3.1.1.11 เครื่องวัดพีเอช (pH meter, Denver Instrument, Ultrabasic)
- 3.1.1.12 หลอดหยด (dropper)
- 3.1.1.13 อะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)
- 3.1.1.14 เตาเผา (muffle furnace, Lenton AEF12/12)
- 3.1.1.15 เครื่องไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal synthesis, Hiro Company, DRM420DA)
- 3.1.1.16 ออโตเคลฟสเตนเลส (teflon line stainless steel autoclave)
- 3.1.1.17 ตู้อบ (oven, Binder, ED-115)
- 3.1.1.18 ตู้อบสุญญากาศ (vacuum oven, MMM vacucell 55 R)
- 3.1.1.19 โถดูดความชื้น (desiccator)
- 3.1.1.20 อะลูมินาครุซีเบ็ด (alumina crucible)
- 3.1.1.21 กระดาษกรอง (filter paper)
- 3.1.1.22 กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel)

3.1.2 เครื่องมือสำหรับทดสอบการสลายตัวของซิงก์แอซีเทตไดไฮเดรตและเครื่องมือสำหรับทดสอบนาโนซิงก์ออกไซด์

- 3.1.2.1 เทคนิค thermal gravimetric analysis (TG/DTA: PerkinElmer, pyris diamond, United States) สำหรับวิเคราะห์การสลายตัวของซิงก์แอซีเทตไดไฮเดรต
- 3.1.2.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffractometer: XRD, Bruker AXS model D8 Advance, United States) สำหรับวิเคราะห์โครงสร้างผลึก
- 3.1.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM, JEOL-2100, Japan) สำหรับวัดขนาดอนุภาค
- 3.1.2.4 Surface area and porosity analyzer (BET, Micromeritics ASAP 2020, United States) สำหรับวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ
- 3.1.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope : SEM, JEOL-6400, Japan) สำหรับวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

3.1.3 เครื่องมือผสมและขึ้นรูปยาง

- 3.1.3.1 เครื่องบดผสมระบบปิด (internal mixer, polydrive thermo haake, United States)
- 3.1.3.2 เครื่องขึ้นรูปแบบกด (compression molding, PR410-W300L300, Chareon Tut, Thailand)

3.1.4 เครื่องมือทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่ผ่านการขึ้นรูป

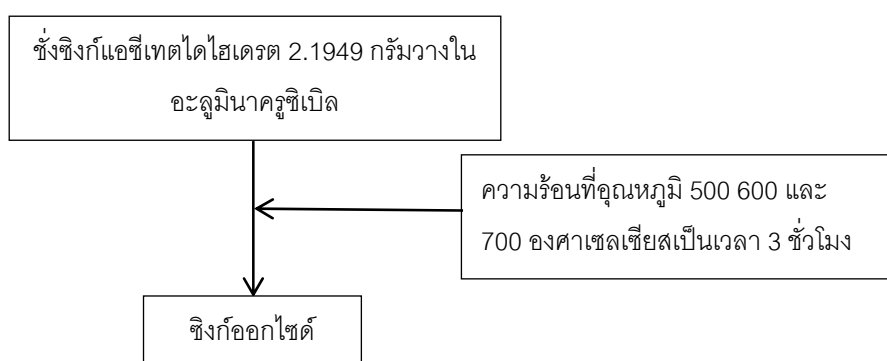
- 3.1.4.1 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ (moving die rheometer, MDR TechProRheoTech MD+, Thailand)
- 3.1.4.2 เครื่องทดสอบสมบัติแรงดึง (universal testing machine, Lloyd LR 10 K plus, England)
- 3.1.4.3 เครื่องทดสอบสมบัติความแข็ง (durometer, Rex2000 & OS-2 Stand. United States)

3.2 สารเคมี

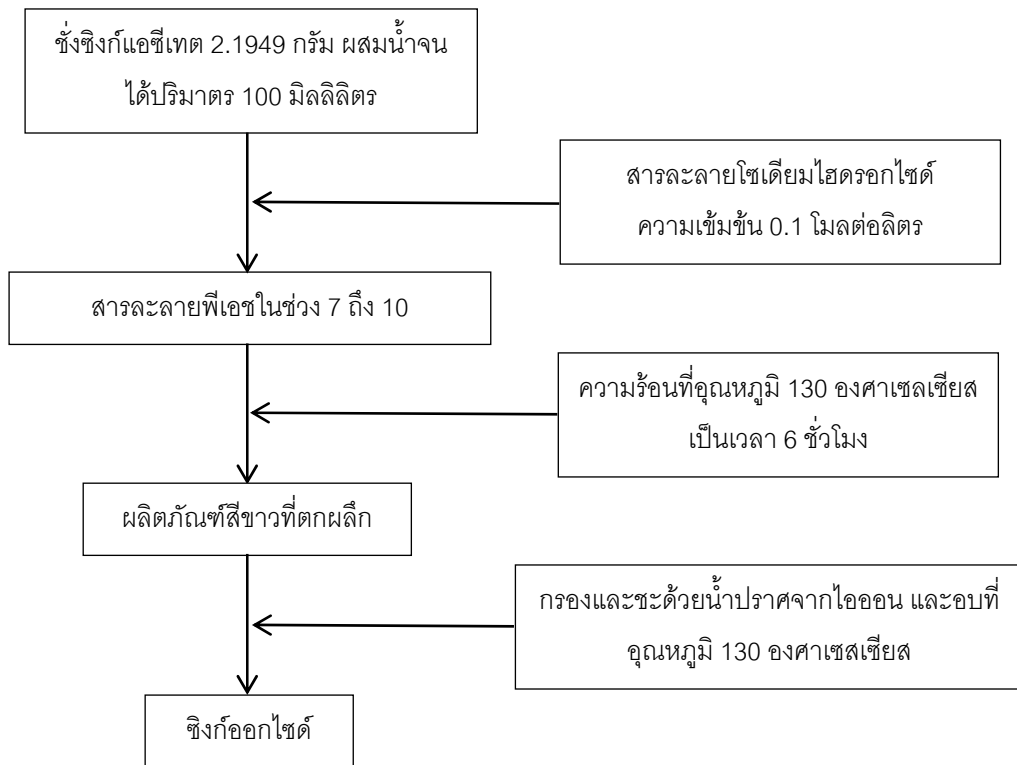
- 3.2.1 ซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรต (zinc acetate dihydrate 99.5%, Lobachemie, India)
- 3.2.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide 98%, Rankem, India)
- 3.2.3 น้ำปราศจากไอออน (deionized water)
- 3.2.4 เมทานอล (methanol 99.5%, Lobachemie, India)
- 3.2.5 กำมะถัน (sulfur 99.5%, Pan Innovation Ltd., Thailand)
- 3.2.6 กรดสเตียริก (stearic acid 95%, Pan Innovation Ltd., Thailand)
- 3.2.7 นอัมัล-ไซโคลเฮกซิล-2-เบนโซไทอะโซล-ซัลฟิनाไมด์ (N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide, CBS 95%, Pan Innovation Ltd., Thailand)

3.3 การเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์

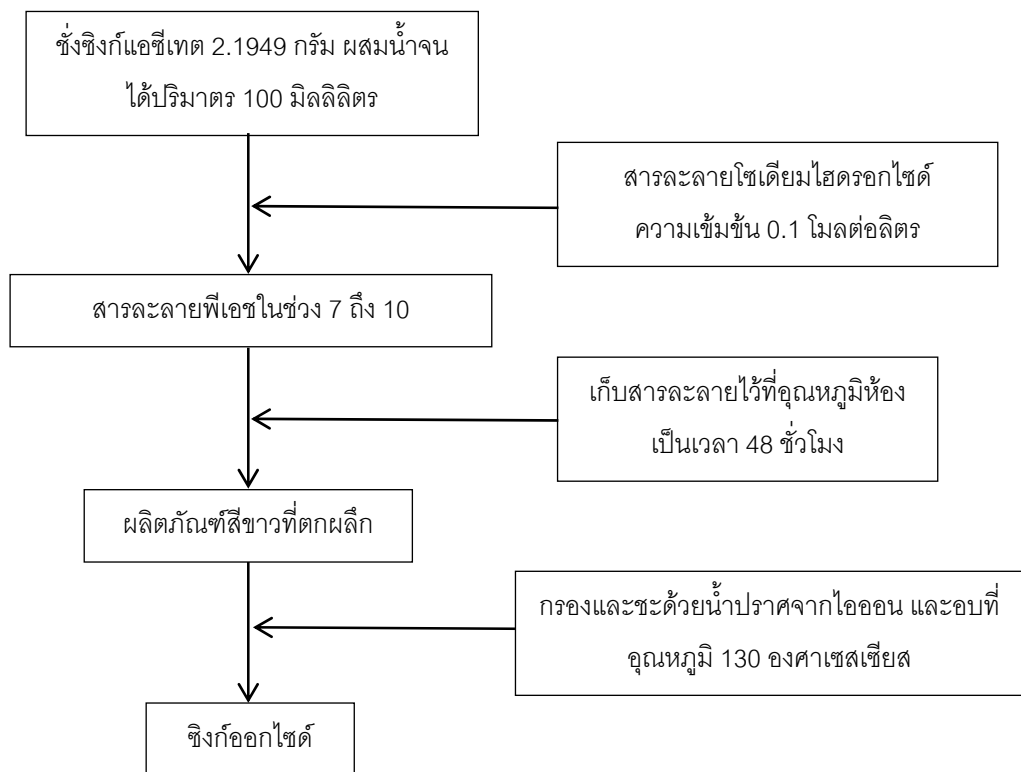
นาโนซิงก์ออกไซด์ถูกเตรียมจาก 3 วิธี คือ วิธีสลายตัวทางความร้อน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซล-เจล วิธีทั้งสามนั้นใช้สารตั้งต้นคือ ซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรต วิธีสลายตัวทางความร้อนเริ่มจากการนำซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลาสามชั่วโมง วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซล-เจล เริ่มต้นจากการนำซิงก์แอสีเทต 2.1949 กรัม ไปละลายน้ำให้ได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ลงไปจนได้พีเอชในช่วง 7 ถึง 10 ปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลหลังการผสมจะนำสารละลายใส่ในออตโตเคลฟสแตนเลส และนำไปตั้งไว้ในเครื่องไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งต่างจากวิธีโซล-เจล ที่สารละลายจะถูกทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง โดยขั้นตอนการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ทั้ง 3 วิธี ถูกแสดงดังภาพที่ 3.1 ถึง 3.3



ภาพที่ 3.1 แผนภาพการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อน



ภาพที่ 3.2 แผนภาพการเตรียมซิ่งก๊ออกไซด์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล



ภาพที่ 3.3 แผนภาพการเตรียมซิ่งก๊ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล

3.4 การทดสอบการสลายตัวของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตและการทดสอบนาโนซิงก์ออกไซด์

3.4.1 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรต

นำซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตประมาณ 0.01 มิลลิกรัม วางในแพลทินัมแพน ก่อนทำการทดสอบที่อุณหภูมิในช่วง 30 ถึง 500 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10 องศาต่อนาที ในภาวะอากาศ

3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD

นำนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเครื่อง x-ray diffractometer ของ Bruker โดยใช้รังสี $\text{CuK}\alpha$ ซึ่งมีความยาวคลื่น 1.5406 อังสตรอม ตั้งแต่ 10 องศาถึง 80 องศาและมีอัตราเร็วในการอ่านค่าเท่ากับ 0.2 วินาทีต่อขั้นตอน เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้

3.4.3 การวัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง TEM

นำนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้ไปกระจายตัวในเอทานอล (ethanol) ในหลอดทดลอง จากนั้นทำการดูดของเหลวในส่วนบนของหลอดทดลองไปหยดลงบน grid ทองแดง (Cu) ที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ชนิดบาง ทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 1 วัน ก่อนนำไปทำการทดสอบด้วยเครื่อง TEM

3.4.4 การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่อง surface area and porosity analyzer

นำนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้ไปทำการไล่ความชื้นและสารระเหยง่ายออก (degas) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงทำการทดสอบด้วยเครื่อง Surface area and porosity analyzer

3.4.5 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM

นำซิงก์ออกไซด์ที่ได้ไปโรยลงบนแท่นวางตัวอย่าง (stub) เป่าส่วนเกินออกด้วยลูกยาง จากนั้นนำตัวอย่างไปฉาบทองโดยสปัตเตอริงด้วยไอออน (ion sputtering) ด้วยเครื่องไอออนสปัตเตอริง (ion sputter) นาน 3 นาที แล้วจึงนำไปทดสอบด้วยเครื่อง SEM

3.5 การผสมยางธรรมชาติ ทดสอบลักษณะการคงรูป ขึ้นรูปยาง และทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติ

3.5.1 การผสมยางธรรมชาติ

- 3.5.1.1 ผสมน้ำยางธรรมชาติ 100 กรัม กับนาโนซิงก์ออกไซด์ 3 กรัม ปั่นจนประมาณ 10 นาที ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กจนเข้ากัน
- 3.5.1.2 ทำให้อนุภาคยางจับตัวกัน โดยการเติมเมทานอลลงไป นำยางที่จับตัวนั้นไปทำให้แห้งโดยการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
- 3.5.1.3 นำยางก้อนที่ได้ (ประมาณ 63 กรัม) มาบดให้ نرم ด้วยเครื่องบดผสมระบบปิด ประมาณ 2 นาที
- 3.5.1.4 ใส่กรดสเตียริกลงไป 2 กรัม ทำการผสมต่อเป็นเวลาประมาณ 2 นาที แล้วเติมนอมัล-ไซโคลเฮกซิล-2-เบนไซโทอะโซล-ซัลฟิनाไมด์ 1 กรัม ทำการผสมต่อเป็นเวลาประมาณ 2 นาที ตามด้วยกำมะถัน 3 กรัม ทำการผสมต่อเป็นเวลาประมาณ 2 นาที

3.5.2 การทดสอบลักษณะการคงรูป

ลักษณะการคงรูปของยางคอมปาวด์ ถูกทดสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคื่อนที่ที่อุณหภูมิในการทดสอบ 155 องศาเซลเซียส ค่ามุมในการแกว่งเป็น 0.5 องศา ความถี่ 0.7 เฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 30 นาที

3.5.3 การขึ้นรูปยาง

นำยางคอมปาวด์ที่ได้ไปทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัดที่ความดัน 1.5 เมกะปาสกาล อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียส ตามระยะเวลาในการคงรูปของยางที่ได้จากการทดสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคื่อนที่ จากนั้นเก็บชิ้นงานที่ได้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ก่อนนำไปทำการทดสอบสมบัติแรงดึง และสมบัติความแข็ง

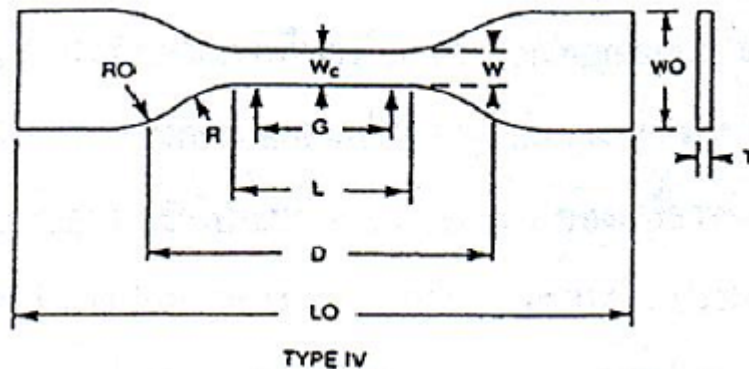
3.5.4 การทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติ

3.5.3.1 สมบัติแรงดึง

ทดสอบสมบัติแรงดึงตามมาตรฐาน ASTM D412-80 (die-C) โดยใช้ชิ้นทดสอบรูปทรงดัมเบลล์ (dumbbell specimen) ที่มีรูปร่างและขนาดดังแสดงในภาพที่ 3.4 โดยนำ

แผ่นยางที่ผ่านการคงรูปแล้วมาตัดด้วยเครื่องตัดขึ้นทดสอบสำหรับแรงดึง ขึ้นทดสอบจะถูกทดสอบด้วยเครื่องทดสอบสมบัติแรงดึง เพื่อทดสอบสมบัติด้านการดึงของยางที่ผ่านการคงรูปแล้ว เพื่อหาค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) ระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) และค่าโมดูลัส (modulus) ขึ้นตัวอย่างจะถูกวัด 5 ครั้งแล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย เงื่อนไขการทดสอบมีดังต่อไปนี้

อุณหภูมิ	25	องศาเซลเซียส
ความชื้นสัมพัทธ์	60	เปอร์เซ็นต์
ความเร็วในการดึง	500	มิลลิเมตรต่อนาที



ภาพที่ 3.4 ขึ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ (W_c : 6 มม. W_O : 19 มม. G : 25 มม. R : 14 มม. L : 33 มม. LO : 115 มม. D : 65 มม. RO : 25 มม. T : 4 มม. หรือต่ำกว่า)

ซึ่งสมบัติต่างๆ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.1) (3.2) และ (3.3) ตามลำดับ

$$\text{- ความทนต่อแรงดึง} = \frac{F_u}{A} \quad (3.1)$$

$$\text{- ระยะยืด ณ จุดขาด} = \frac{L_u - L_0}{L_0} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{- โมดูลัสที่ระยะยืด 300 เปอร์เซ็นต์} = \frac{F_{s300}}{A} \quad (3.3)$$

- เมื่อ
- F_u คือ แรงดึงสูงสุด (นิวตัน)
 - F_{s300} คือ แรงดึงที่ทำให้ยางยืดออกจนได้ระยะยืด 300 เปอร์เซ็นต์ (นิวตัน)
 - A คือ พื้นที่หน้าตัดตั้งต้น (ตารางมิลลิเมตร)
 - L_u คือ ความยาวเมื่อขาด (มิลลิเมตร)
 - L_0 คือ ความยาวตั้งต้น (มิลลิเมตร)

3.5.3.2 สมบัติความแข็ง

ทำการทดสอบหาค่าความแข็งของยางที่ผ่านการคงรูปแล้ว ตามมาตรฐาน ASTM D2240-81 ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติความแข็ง โดยขึ้นทดสอบที่ใช้วัดควรมีความหนาอย่างน้อย 6 มิลลิเมตร นอกจากนี้ขึ้นทดสอบต้องมีผิวเรียบแล้วขนานกับพื้นที่ผิวสัมผัสของเข็มที่กดลงบนขึ้นทดสอบ ทำการวัดความแข็งของยางที่ตำแหน่งต่างๆ กันจำนวน 5 จุดๆ ละ 5 วินาที แล้วทำการบันทึกค่าแล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย

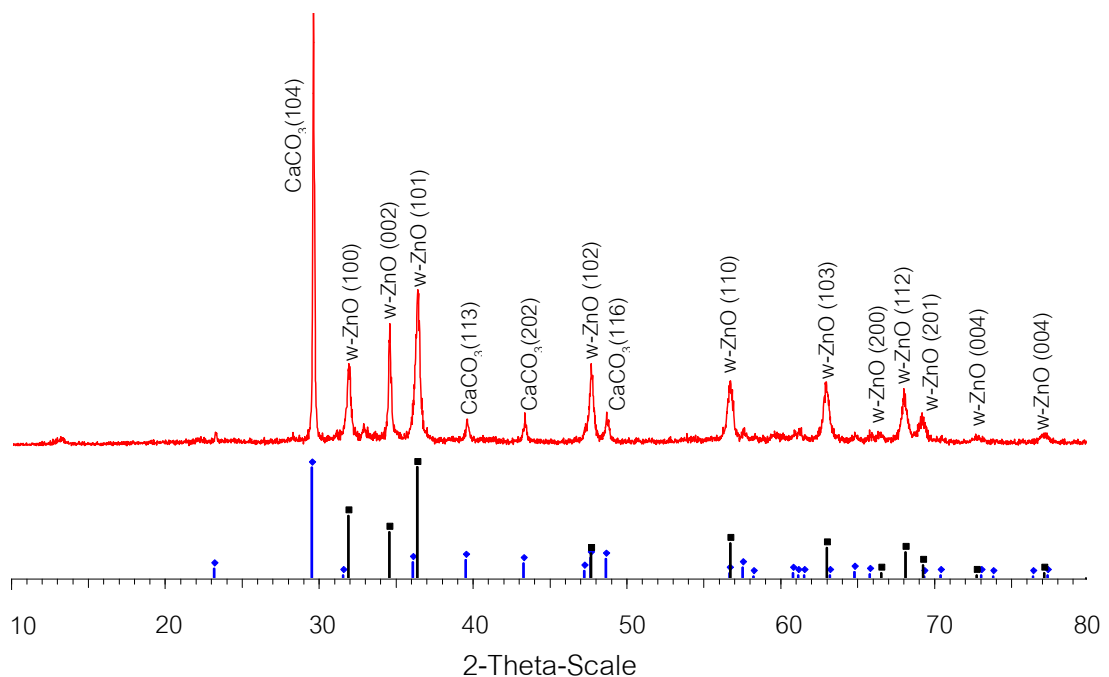
บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 ผลการวิเคราะห์ซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า (commercial grade)

4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

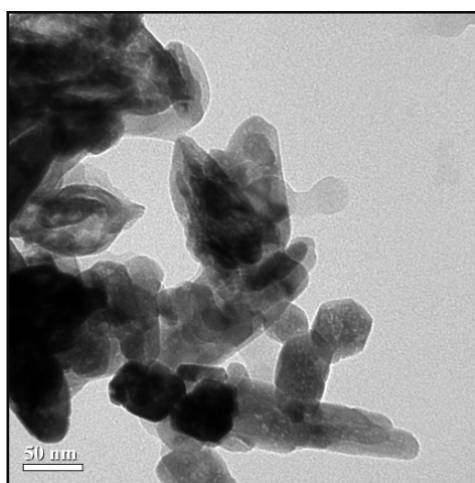
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าแสดงดังภาพที่ 4.1 โดยพบว่าซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล เวิร์ทไซต์ (hexagonal wurtzite) ตรงตามมาตรฐานของ JCPDS (joint committee on powder diffraction standard) เลขที่ 36-1451 และพบแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลรอมโบอีดรอล (hexagonal rhombohedral) ตรงตามมาตรฐานของ JCPDS เลขที่ 85-1108 ปนเปื้อนอยู่ด้วย โดยเมื่อใช้สมการของเชอร์เรอร์กับระนาบ 101 ของซิงก์ออกไซด์ (รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ก) พบว่ามีค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนเท่ากับ 29 นาโนเมตร และเมื่อใช้สมการของเชอร์เรอร์กับระนาบ 104 ของแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนเท่ากับ 68 นาโนเมตร ตามลำดับ



ภาพที่ 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า

4.1.2 ผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ

รูปร่างและขนาดอนุภาคของซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าแสดงดังภาพที่ 4.2 พบว่าซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้ามีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคค่อนข้างกว้างคืออยู่ในช่วง 30 ถึง 120 นาโนเมตร อีกทั้งอนุภาคมีรูปร่างทั้งทรงกลมและทรงกระบอก ทั้งนี้การที่อนุภาคมีความหลากหลายทางขนาดและรูปร่างเนื่องจากซิงก์ออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีองค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลรวมโบฮีตอลผสมอยู่ด้วย โดยพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ของซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้ามีค่าเท่ากับ 12.93 ตารางเมตรต่อกรัม



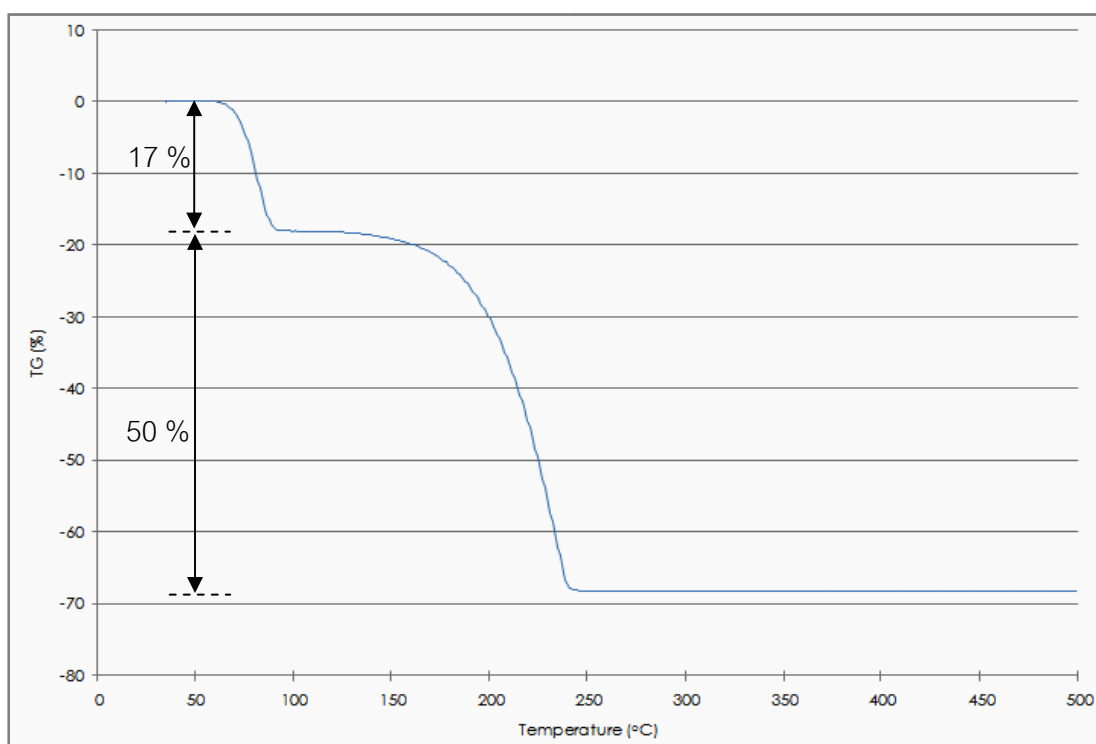
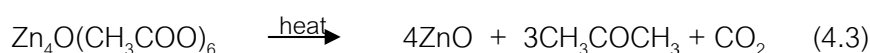
ภาพที่ 4.2 รูปร่างและขนาดของซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า

4.2 ผลการวิเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีสลายตัวทางความร้อน

4.2.1 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรต

การสลายตัวทางความร้อนของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตด้วยเทคนิค thermal gravimetric analysis (TGA) ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 500 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังแสดงในภาพที่ 4.3 จากการทดสอบพบว่า การสลายตัวสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ช่วง ในช่วงแรกเกิดการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำในซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตกลายเป็นแอนไฮดรัสซิงก์แอสีเทต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) โดยเกิดการสลายตัวประมาณร้อยละ 17 โดยน้ำหนัก (ทางทฤษฎีอยู่ที่ร้อยละ 16.4) และการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 240 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของแอนไฮดรัสซิงก์แอสีเทตเป็นซิงก์ออกไซด์ โดยเกิดการสลายตัวประมาณร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก (ทางทฤษฎีอยู่ที่ร้อยละ 46.5) ผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่รายงานโดย Lin และคณะ [33] ได้ทำการศึกษาการสลายตัวของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรต โดย

ให้คำอธิบายไว้ว่าค่าการสลายตัวที่สูงกว่าค่าที่คำนวณได้จากทางทฤษฎีนั้นเกิดจากการระเหิดของ แอนไฮดรัสซิงก์แอสซีเทตในระหว่างการวิเคราะห์ จึงทำให้ซิงก์ออกไซด์ที่เหลือจากการสลายตัวมีค่า ต่ำกว่าค่าทางทฤษฎี ทั้งนี้ปฏิกิริยาการเกิดซิงก์ออกไซด์จากการใช้ซิงก์แอสซีเทตไดไฮเดรตเป็นสาร ตั้งต้นนั้น สามารถอธิบายได้ดังสมการ 4.1 ถึง 4.3 ตามลำดับ



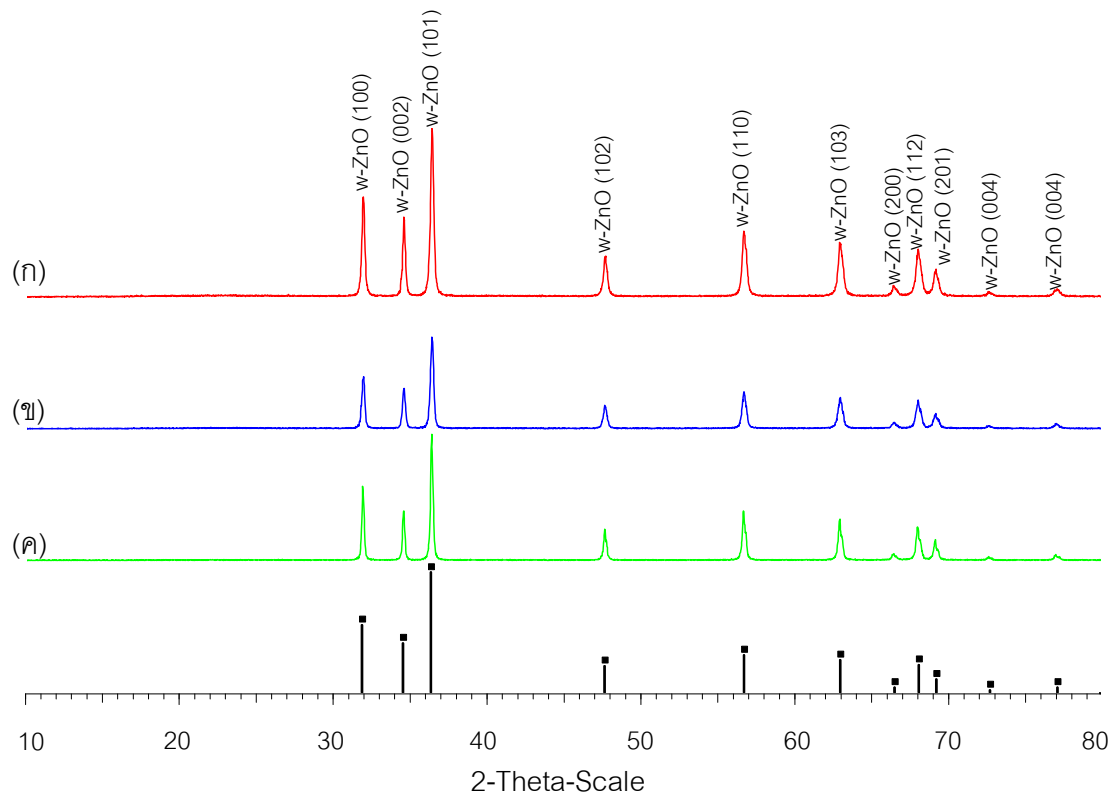
ภาพที่ 4.3 การสลายตัวของซิงก์แอสซีเทตไดไฮเดรตจากเครื่อง thermal gravimetric analyzer

4.2.2 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีสลายตัวทาง ความร้อนของซิงก์แอสซีเทตไดไฮเดรตที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 4.4 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์ ตรงตาม มาตรฐานของ JCPDS เลขที่ 36-1451 และไม่พบสารปนเปื้อนตัวอื่น โดยซิงก์ออกไซด์ที่ได้มี ค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนต่างกันเมื่อใช้สมการของเชอร์เรอร์กับระนาบ 101 ของซิงก์ออกไซด์ พบว่า

ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากการเตรียมที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส มีค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนเท่ากับ 34 37 และ 41 นาโนเมตรตามลำดับ อีกทั้งสังเกตได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากความร้อนส่งผลให้ความร้อนที่อยู๋ในผลิตภัณฑ์เกิดการระเหยออกไป ทำให้ซิงก์ออกไซด์เกิดการรวมตัวกันได้ง่ายขึ้น

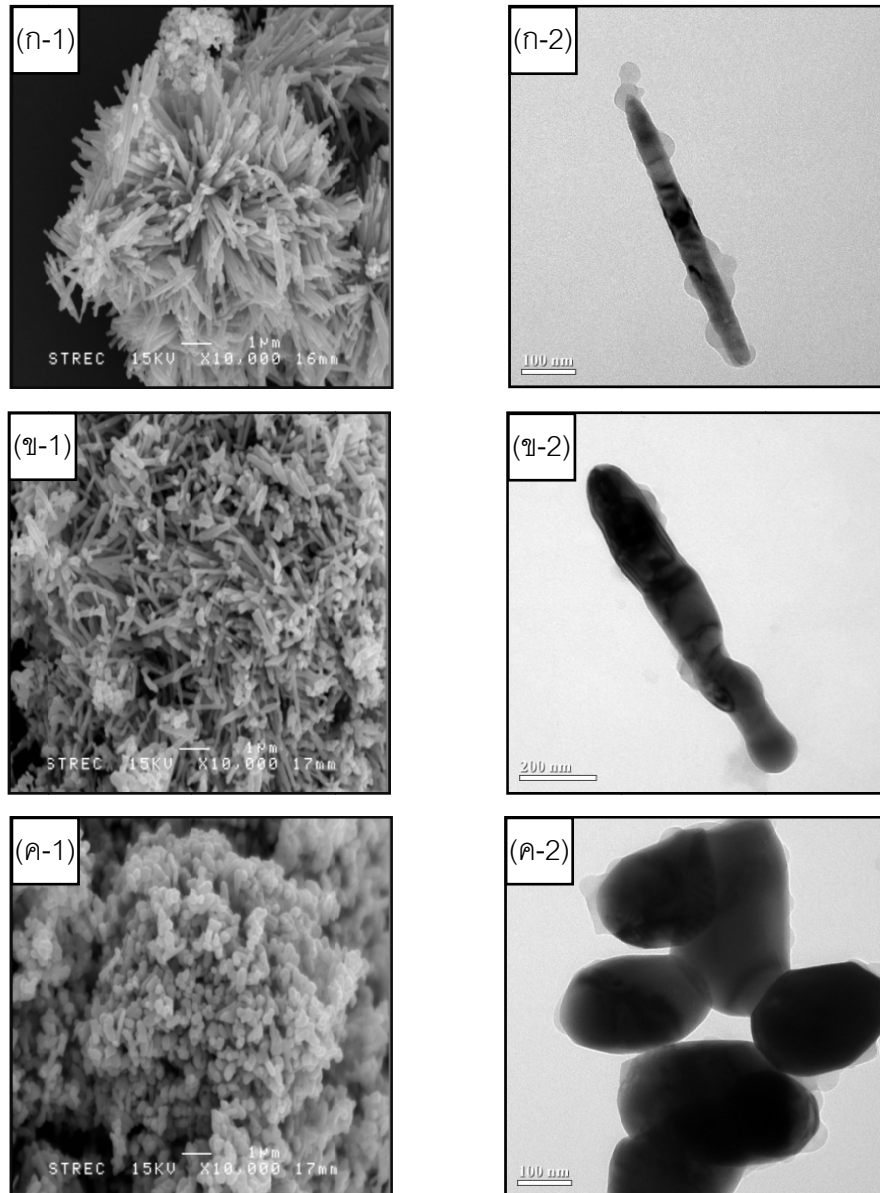


ภาพที่ 4.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ (ก) 500 (ข) 600 และ (ค) 700 องศาเซลเซียส

4.2.2.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

ภาพที่ 4.5 แสดงสัณฐานวิทยา รูปร่างและขนาดอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ จากภาพที่ 4.5 (ก) พบว่าเมื่อใช้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส อนุภาคของซิงก์ออกไซด์มีลักษณะเป็นแท่งที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50 นาโนเมตรและมีความยาวของอนุภาคอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 3 ไมโครเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 600 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.5 (ข)) พบว่าอนุภาคยังคงมีลักษณะเป็นแท่งที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 150 นาโนเมตรและมีความยาวของอนุภาคอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 2 ไมโครเมตร เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 700 องศาเซลเซียส (ภาพ

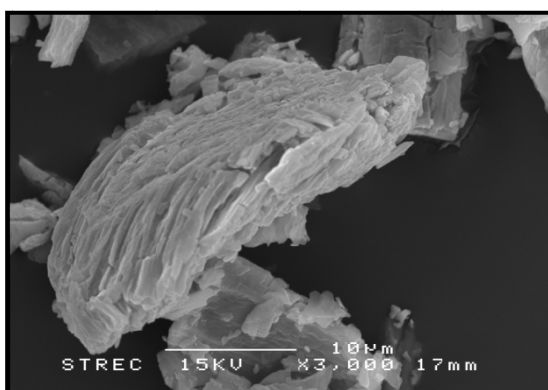
ที่ 4.5 (ค)) อนุภาคเปลี่ยนจากลักษณะแท่งเป็นลักษณะคล้ายวงรี ที่มีขนาดอนุภาคในช่วง 200 ถึง 400 นาโนเมตร โดยพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 19.47 14.89 และ 21.83 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ



ภาพที่ 4.5 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ซ้าย) รูปร่างและขนาดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ขวา) ของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีสลายตัวทางความร้อน โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ (ก) 500 (ข) 600 และ (ค) 700 องศาเซลเซียส

อนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่ง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสนั้น สันนิษฐานว่ามาจากสัณฐานวิทยาของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรต (ภาพที่ 4.6) ที่มีลักษณะเหมือนเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคทรงกระบอกเรียงตัวในทิศทางต่างกันดังแสดงในภาพที่ 4.6 ทั้งนี้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พลังงานจลน์มีมากขึ้น จึงส่งผลให้มีการจัดเรียงตัวอนุภาคใหม่ โดยมีแนวโน้มให้มีการรวมตัวกันหรือเกาะกลุ่มกันมากขึ้น เพื่อลดพลังงานที่พื้นผิวลง และเมื่ออุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น (600 และ 700 องศาเซลเซียส) อนุภาคเกิดการรวมตัวกันมากขึ้น ซึ่งสาเหตุได้กล่าวไปแล้วข้างต้น

จากข้อมูลดังกล่าวผู้วิจัย ได้เลือกซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากทั้ง 2 ภาวะ ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีรูปร่างของอนุภาคที่แตกต่างกัน และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET สูงกว่าซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าเพื่อนำไปศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นสารกระตุ้นสำหรับปฏิกิริยาควบคู่ต่อไป



ภาพที่ 4.6 สัณฐานวิทยาของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรต

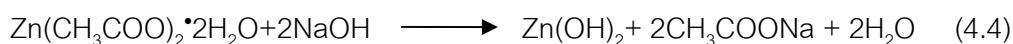
4.3 ผลการวิเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มอล

4.3.1 ผลของพีเอชในการทำปฏิกิริยา

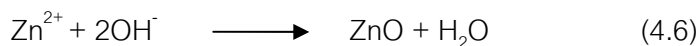
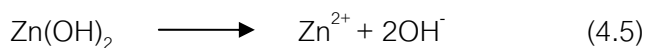
4.3.1.1 ปฏิกิริยาการเกิดซิงก์ออกไซด์

ปฏิกิริยาการเกิดซิงก์ออกไซด์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล [34] โดยการใช้ซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้นนั้นเกิดผ่านขั้นตอนย่อย 3 ขั้นตอน ดังแสดงในสมการ (4.4) ถึง (4.6) ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการควบแน่น การสลายตัวของซิงก์ไฮดรอกไซด์ และการรวมตัวเป็นซิงก์ออกไซด์

การควบแน่นเกิดขึ้นจากการรวมตัวของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดเป็นซิงก์ไฮดรอกไซด์ โซเดียมแอสีเทต และน้ำ ดังแสดงในสมการ (4.4)



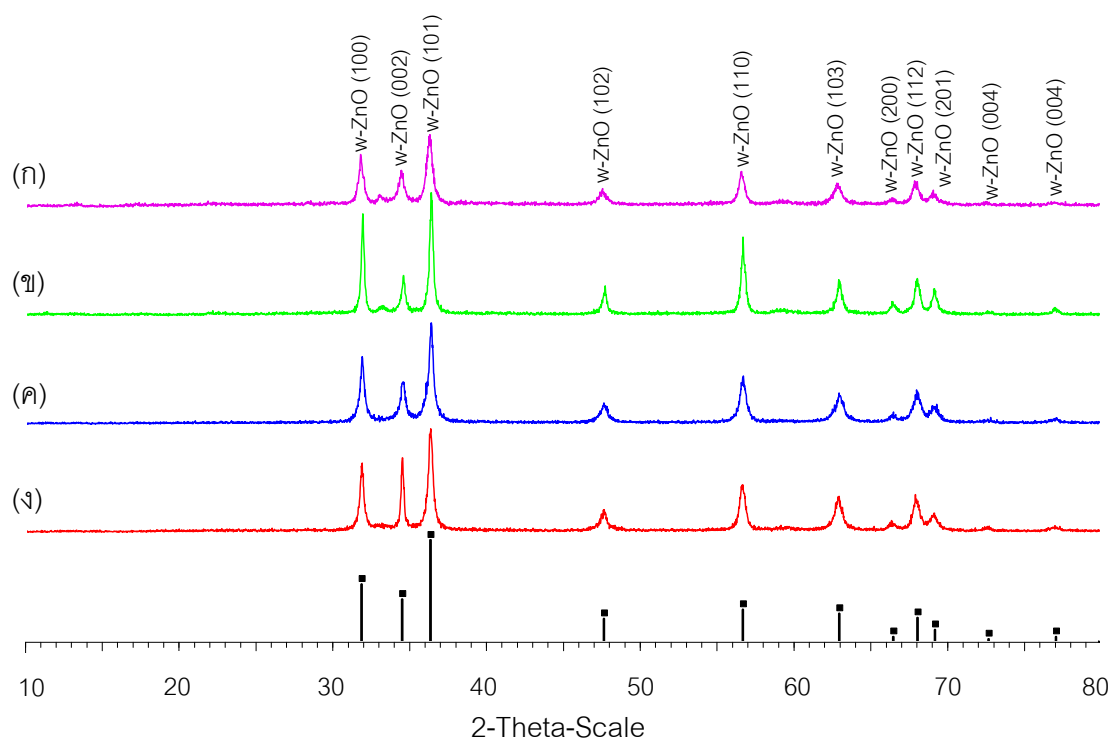
ซิงก์ไฮดรอกไซด์ในภาวะไฮโดรเทอร์มอลนั้นจะละลายและแยกตัวออกเป็นซิงก์ไฮดรอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในสมการ (4.5) เมื่อซิงก์ไฮดรอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายมีจำนวนมากพอ ไฮดรอกไซด์ทั้งสองจะรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาคซิงก์ออกไซด์ (ดังแสดงในสมการ (4.6)) และตกตะกอนมาอยู่ในส่วนล่างของสารละลาย



เมื่ออนุภาคซิงก์ออกไซด์ตกตะกอนลงมา ความร้อนในปฏิกิริยาจะทำให้ซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีการเกาะกลุ่มกัน ทั้งนี้รูปร่างที่ได้ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยพีเอชเป็นปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนของผลิตภัณฑ์ที่ได้

4.3.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มอลแสดงดังภาพที่ 4.7 พบว่าเมื่อทำการปรับพีเอชของสารละลายซิงก์แอสีเทตด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้อยู่ในช่วง 7 ถึง 10 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 6 ชั่วโมง พบว่าการปรับเปลี่ยนพีเอชยังคงให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นซิงก์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์ ตรงตามมาตรฐานของ JCPDS เลขที่ 36-1451 เมื่อใช้สมการของเซอร์เรอร์กับระนาบ 101 ของซิงก์ออกไซด์ พบว่ามีค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนที่พีเอช 7 8 9 และ 10 เท่ากับ 19 25 20 และ 23 นาโนเมตรตามลำดับ

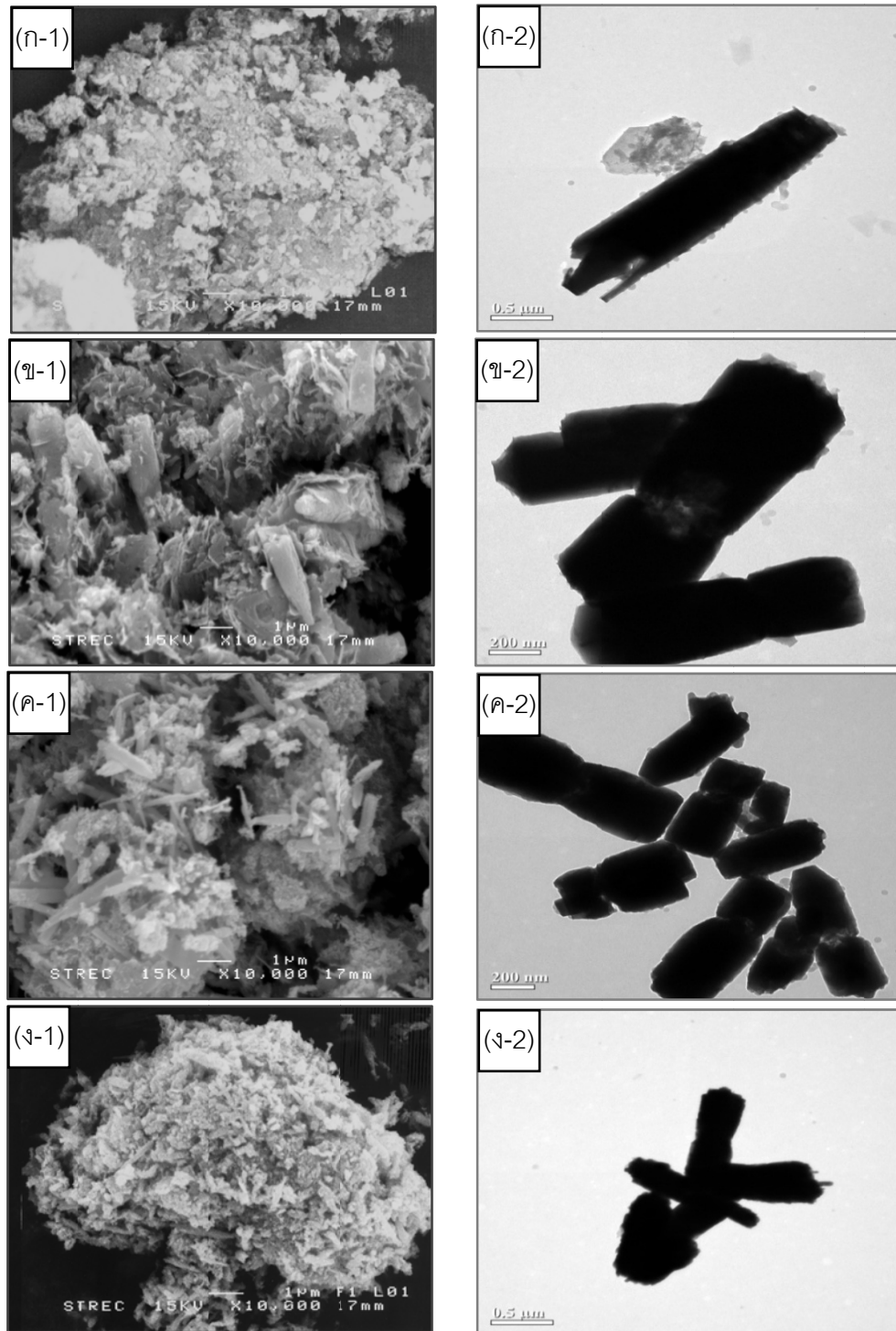


ภาพที่ 4.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และที่พีเอชเท่ากับ (ก) 7 (ข) 8 (ค) 9 และ (ง) 10

4.3.1.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

สัณฐานวิทยา รูปร่าง และขนาดอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ที่พีเอชต่างๆ แสดงดังภาพ 4.8 จะสังเกตเห็นว่าพีเอชมีผลต่อขนาดของอนุภาค โดยอนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้ามีลักษณะเหมือนเป็นรอยต่อตรงกลาง สันนิษฐานว่าเกิดจากการที่อนุภาคมาเชื่อมกัน โดยสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันนั้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ BET แตกต่างกันไปด้วยที่พีเอช 7 8 9 และ 10 ให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET เท่ากับ 31.98 32.21 43.03 และ 32.96 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ

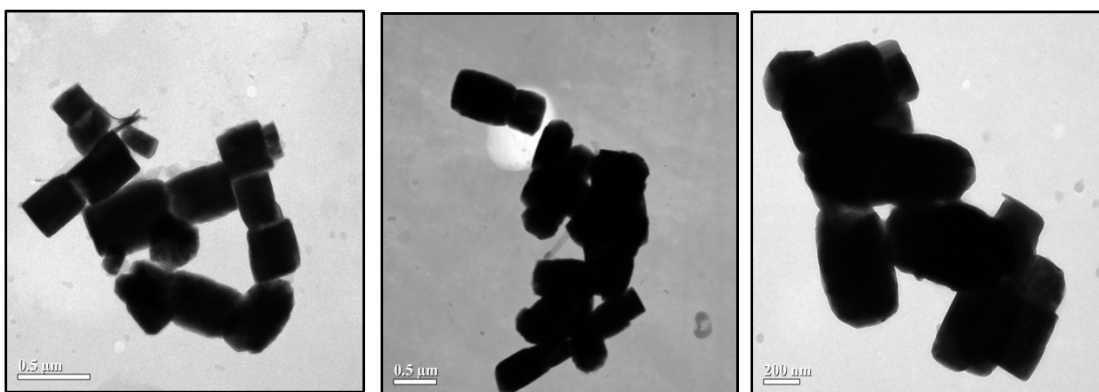
เมื่อพิจารณาซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่พีเอชต่างๆ พบว่าซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมที่พีเอช 9 ให้ขนาดอนุภาคเล็กที่สุด และมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET สูงที่สุด จึงนำภาวะการเตรียมที่พีเอช 9 นี้มาพิจารณาต่อเพื่อลดเวลาในการทำปฏิกิริยา และลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เพื่อศึกษาว่าอนุภาคที่เตรียมได้จะมีขนาดเล็กใกล้เคียงกับขนาดนาโนเมตรหรือไม่



ภาพที่ 4.8 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ซ้าย) รูปร่างและขนาด จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ขวา) ของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และที่พีเอชเท่ากับ (ก) 7 (ข) 8 (ค) 9 และ (ง) 10

4.3.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

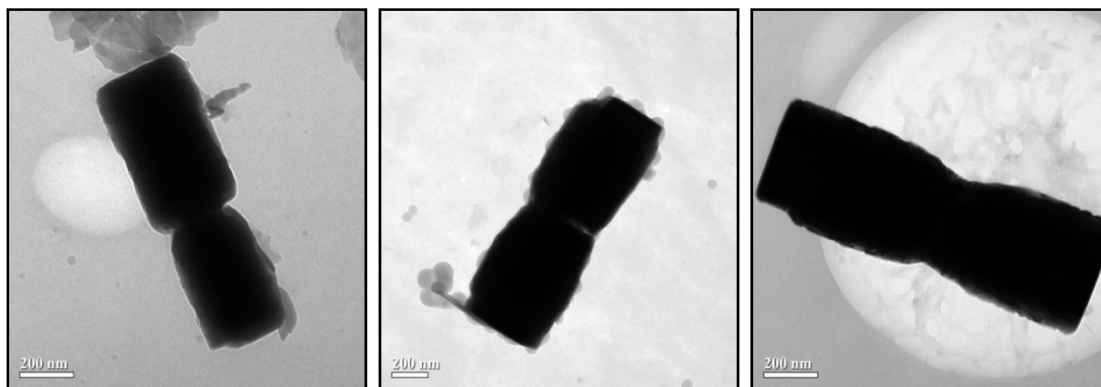
เมื่อทำการเตรียมซิงก์ออกไซด์ที่พีเอชเท่ากับ 9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 130 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 1.5 3 และ 6 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่มากขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น กล่าวได้ว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น โอกาสที่อนุภาคจะรวมตัวจึงมีมากขึ้นด้วย แสดงดังภาพที่ 4.9 ดังนั้นจึงได้เลือกเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1.5 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อไป



ภาพที่ 4.9 รูปร่างและขนาดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของซิงก์ออกไซด์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล พีเอชเท่ากับ 9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 130 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น (ก) 1.5 (ข) 3 และ (ค) 6 ชั่วโมง

4.3.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

เมื่อทำการเตรียมซิงก์ออกไซด์ที่พีเอชเท่ากับ 9 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1.5 ชั่วโมง และเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 110 120 และ 130 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้อนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันหนาแน่นขึ้น แสดงดังภาพที่ 4.10 ทั้งนี้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแต่ละอนุภาคจะมีพลังงานมากขึ้น โอกาสที่อนุภาคจะรวมตัวจึงมีมากขึ้นด้วย



ภาพที่ 4.10 รูปร่างและขนาดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่พีเอชเท่ากับ 9 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1.5 ชั่วโมง และเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น (ก) 110 (ข) 120 และ (ค) 130 องศาเซลเซียส

จากการเปลี่ยนแปลงในการทำปฏิกิริยาทั้งสาม (พีเอช เวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา) พบว่าตัวแปรทั้งสามนั้นส่งผลต่อขนาดอนุภาค ทั้งนี้ภาวะที่ทำการศึกษานั้น ไม่สามารถเตรียมอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ได้ จึงไม่ขอนำซิงก์ออกไซด์จากวิธีนี้ไปทดสอบประสิทธิภาพการเป็นสารกระตุ้นในยางธรรมชาติ

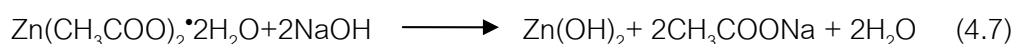
4.4 ผลการวิเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจล

4.4.1 ผลของพีเอชในการทำปฏิกิริยา

4.4.1.1 ปฏิกิริยาการเกิดซิงก์ออกไซด์

ปฏิกิริยาการเกิดนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล [39] โดยการใช้ซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตเป็นสารตั้งต้นในวิธีโซล-เจลนั้นเกิดผ่านขั้นตอนย่อย 3 ขั้นตอน ดังแสดงในสมการ 4.7 ถึง 4.9 ซึ่งประกอบด้วย การควบแน่น การสลายด้วยน้ำ และการเติบโตของอนุภาค (growth of particles) การก่อตัวของซิงก์ออกไซด์ที่มีสภาพผลึกสูงนั้น จำเป็นต้องมีไฮดรอกไซด์ไอออน โดยที่พีเอชมากกว่าหรือเท่ากับ 7 นั้น ซินเคตไอออน ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) จะถูกเปลี่ยนเป็นซิงก์ออกไซด์

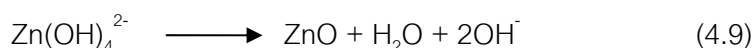
การควบแน่นเกิดขึ้นจากการรวมตัวของซิงก์แอสีเทตไดไฮเดรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์เกิดเป็นซิงก์ไฮดรอกไซด์ โซเดียมแอสีเทต และน้ำ แสดงดังสมการ (4.7) และดังแสดงในภาพที่ 4.11 (ก)



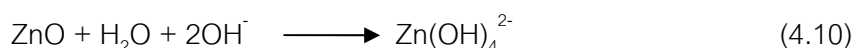
ซิงก์ไฮดรอกไซด์ที่ได้ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นซินเคตไอออน และไฮโดรเจนไอออน แสดงดังสมการ (4.8) และแสดงในภาพที่ 4.11 (ข)

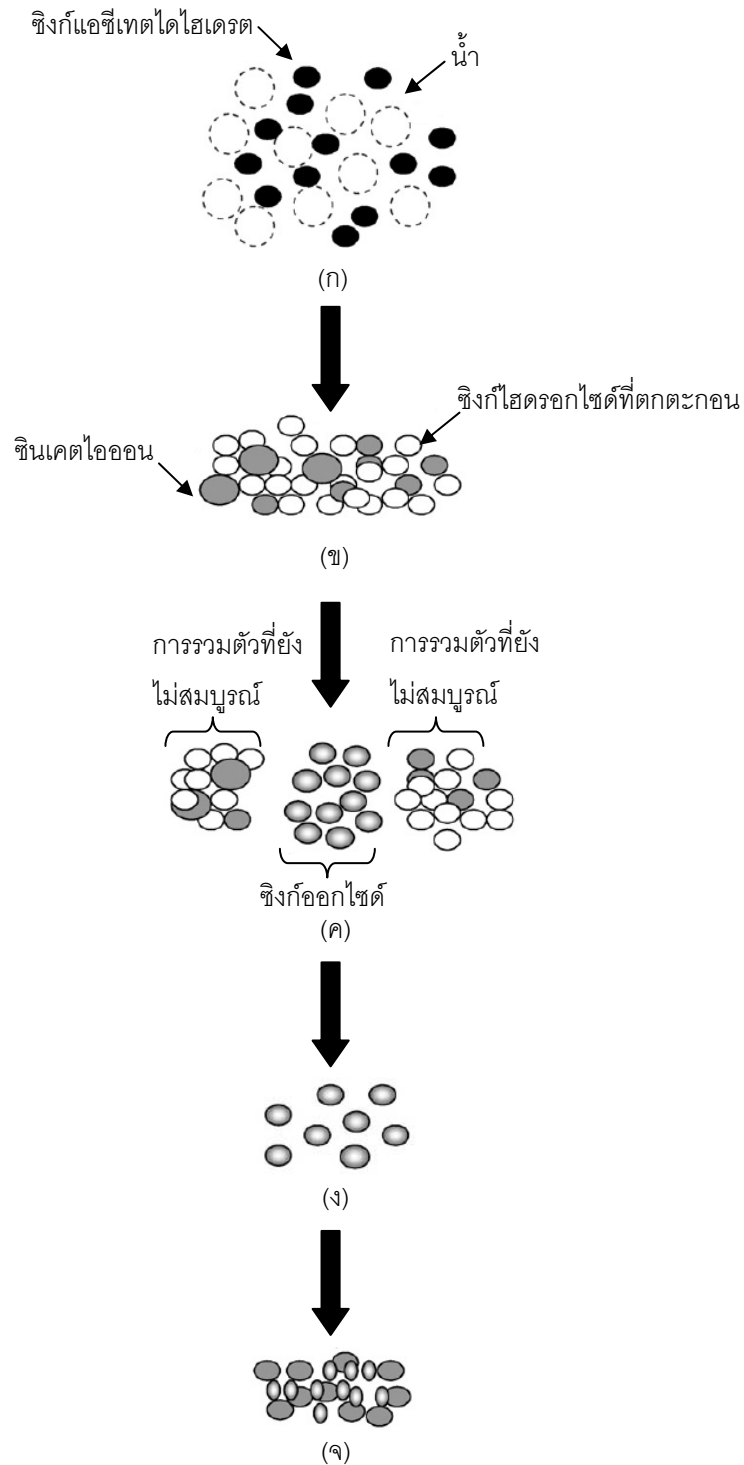


ซินเคตไอออนที่เกิดขึ้นนั้นจะสลายตัวให้ซิงก์ออกไซด์ น้ำ และไฮดรอกไซด์ไอออน แสดงดังสมการ (4.9) โดยซิงก์ออกไซด์ที่ได้จะแยกตัวออกจากซินเคตไอออน ดังแสดงในภาพที่ 4.11 (ค)



โดยพีเอชเป็นปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้างและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนที่มากเกินไปจะมีผลทำให้ซิงก์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นสามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนและน้ำ ซึ่งการละลายของซิงก์ออกไซด์นั้นจะเกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาผันกลับและจะทำให้เกิดซินเคตไอออนอีกครั้งตามสมการ (4.10) ซึ่งจากสมการ (4.10) นี้จะทำให้ค่าเฉลี่ยอนุภาคเมื่อพีเอชมากกว่า 9 มีค่าลดลง

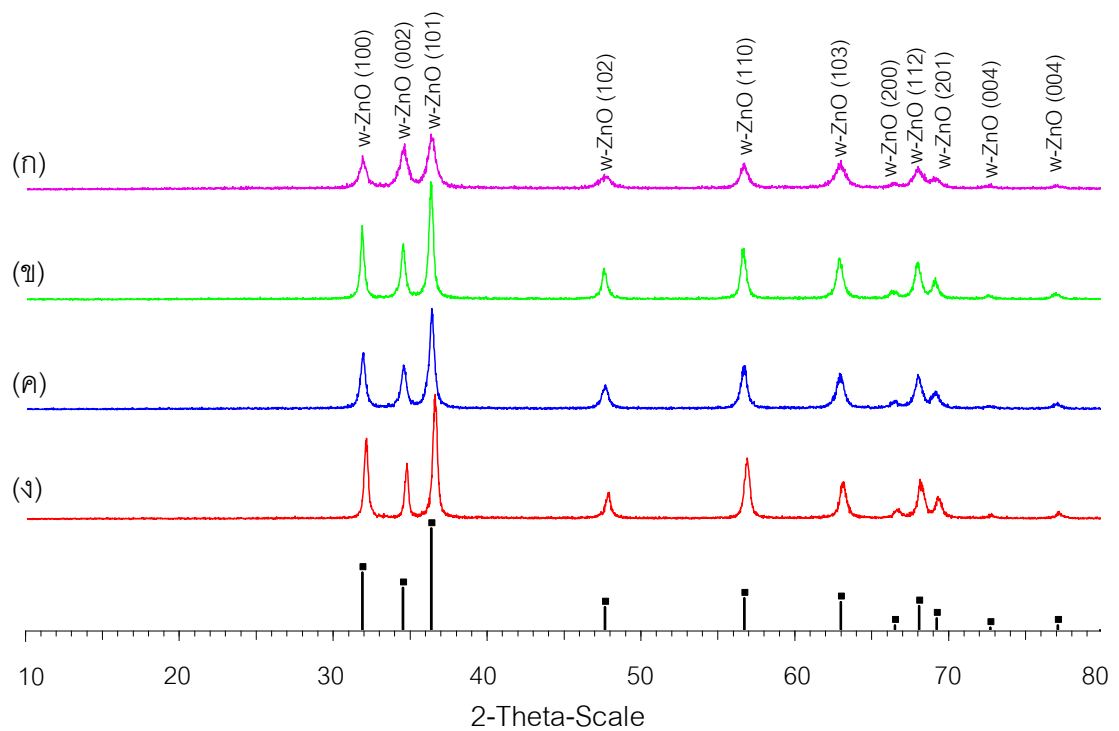




ภาพที่ 4.11 ขั้นตอนการก่อตัวของอนุภาคชิ่งก์ออกไซด์ [39] (ก) สารละลายของชิ่งก์แอซีเทตไดไฮเดรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ข) ตะกอนสีขาวของชิ่งก์ไฮดรอกไซด์และชินเคตไอออนที่เกิดหลังจากเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ค) การแยกตัวของชิ่งก์ออกไซด์และการรวมตัวที่ยังไม่สมบูรณ์ของชินเคตไอออนก่อนเกิดเป็นชิ่งก์ออกไซด์ (ง) อนุภาคชิ่งก์ออกไซด์ และ (จ) การรวมตัวของชิ่งก์ออกไซด์เพื่อเกิดเป็นชินเคตไอออน

4.4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจล แสดงดังภาพที่ 4.12 การปรับพีเอชของสารละลายซิงก์แอซีเตตด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้อยู่ในช่วง 7 ถึง 10 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมง พบว่าการปรับเปลี่ยนพีเอชยังคงให้ผลิตภัณฑ์เป็นนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์ ตรงตามมาตรฐานของ JCPDS เลขที่ 36-1451 เมื่อใช้สมการของเชอร์เรอร์กับระนาบ 101 ของซิงก์ออกไซด์ พบว่าซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากพีเอช 7 8 9 และ 10 มีค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนเท่ากับ 14 20 26 และ 22 นาโนเมตร ตามลำดับ



ภาพที่ 4.12 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และที่พีเอชเท่ากับ (ก) 7 (ข) 8 (ค) 9 และ (ง) 10

4.4.1.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

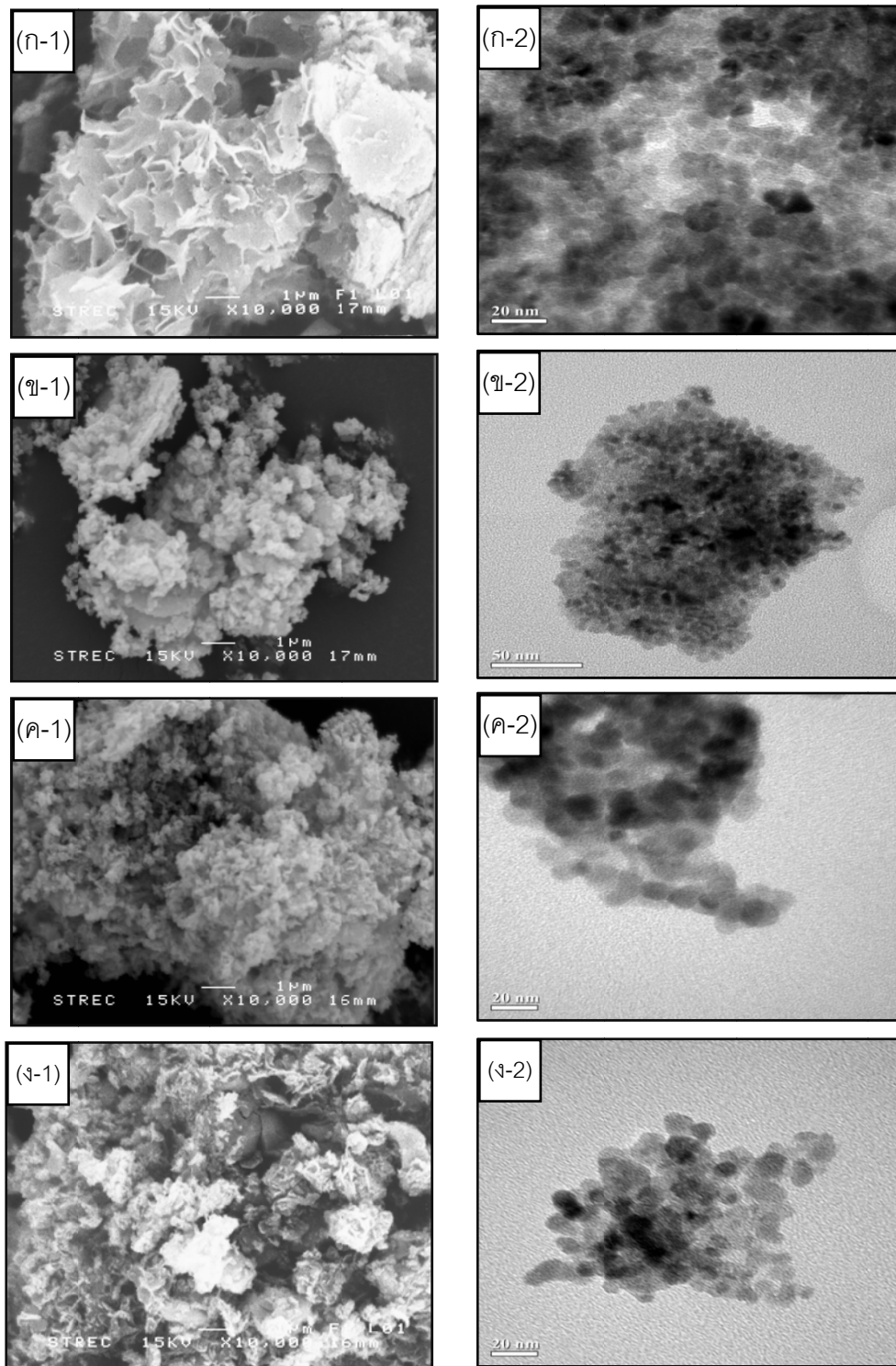
สัณฐานวิทยา รูปร่าง และขนาดอนุภาคของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และที่พีเอชต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.13 จากภาพพบว่านาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีรูปร่างใกล้เคียงทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 6 ถึง 14 นาโนเมตร พีเอชไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อขนาดของอนุภาค แต่จากการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ BET พบว่านาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากพีเอชเท่ากับ 7 8 9 และ 10 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET เท่ากับ 45.32 35.08 30.05 และ 33.88 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ

จากการทดลองพบว่านาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมที่พีเอชเท่ากับ 7 มีค่าเฉลี่ยอนุภาคต่ำสุด และให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET มากที่สุด จึงเลือกภาวะการเตรียมที่พีเอช 7 มาใช้ในการศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เพื่อดูว่าลักษณะอนุภาคของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 48 ชั่วโมงหรือไม่

อนุภาคซิงก์ออกไซด์ทุติยภูมิ (secondary ZnO particle) ที่สังเกตได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้นประกอบด้วยผลึกซิงก์ออกไซด์ปฐมภูมิ (primary ZnO nanocrystallites) ซึ่งผลึกปฐมภูมินั้นอาจจะขนาดใหญ่ขึ้นได้เนื่องจาก [40]

- การรวมตัวกันของอนุภาคปฐมภูมิจะทำให้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น
- การเกาะกลุ่มกันของอนุภาคปฐมภูมิ จะทำให้เกิดเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่

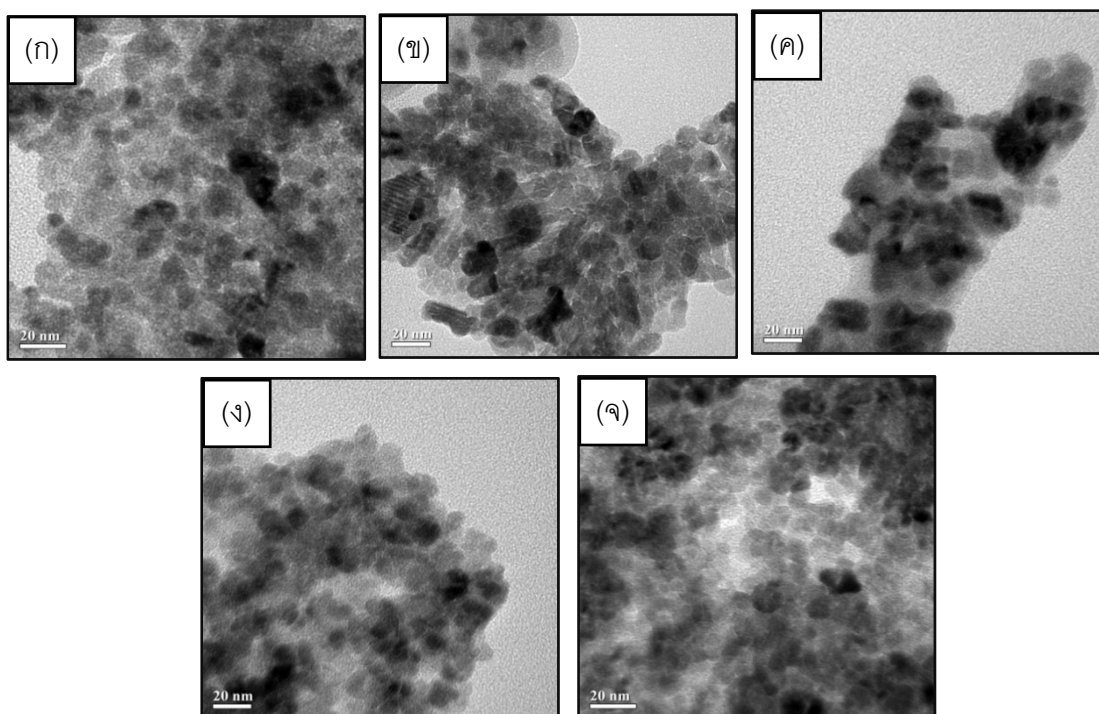
ประกอบด้วยอนุภาคเล็ก และมีรูพรุน



ภาพที่ 4.13 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ซ้าย) รูปร่างและขนาด จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ขวา) ของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธี ไฮล-เจลโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และที่พีเอช เท่ากับ (ก) 7 (ข) 8 (ค) 9 และ (ง) 10

4.4.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

เมื่อทำการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ที่พีเอชเท่ากับ 7 โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 30 องศาเซลเซียสและเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยา (3 6 12 24 และ 48 ชั่วโมง) พบว่าอนุภาคมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก โดยมีขนาดอนุภาคจะอยู่ในช่วง 6 ถึง 10 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 4.14 สรุปได้ว่าช่วงเวลาตั้งแต่ 3 ถึง 48 ชั่วโมง ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อขนาดของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ จึงทำการเลือกเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อไป

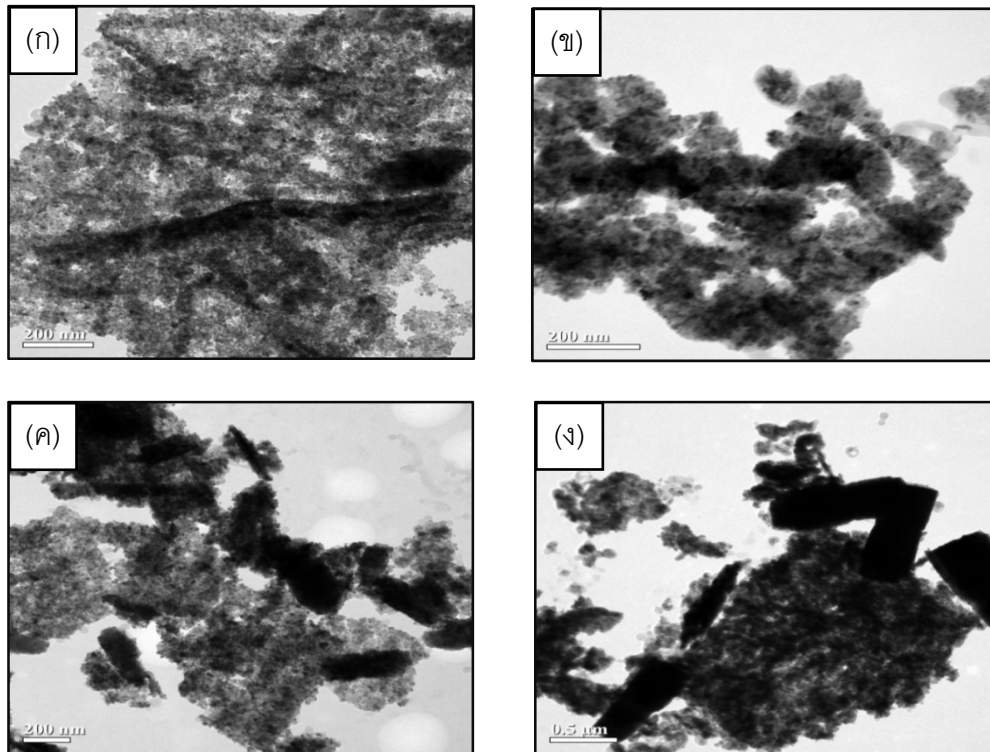


ภาพที่ 4.14 รูปร่างและขนาดคลัสของจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจล ที่พีเอชเท่ากับ 7 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น (ก) 3 (ข) 6 (ค) 12 (ง) 24 และ (จ) 48 ชั่วโมง

4.4.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

เมื่อทำการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ที่พีเอชเท่ากับ 7 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง และเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้อนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันหนาแน่นขึ้น แสดงดังภาพที่ 4.15 ทั้งนี้

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแต่ละอนุภาคจะมีพลังงานมากขึ้น จึงมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกันเพื่อลดพลังงานพื้นผิว



ภาพที่ 4.15 รูปร่างและขนาดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีไฮล-เจด ที่พีเอชเท่ากับ 7 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง และเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น (ก) 30 (ข) 40 (ค) 50 และ (ง) 60 องศาเซลเซียส

จากการเปลี่ยนตัวแปรในการทำปฏิกิริยาทั้งสาม พบว่าพีเอชและเวลาในการทำปฏิกิริยา (ช่วง 3 ถึง 48 ชั่วโมง) ไม่ส่งผลต่อขนาดของอนุภาคมากนัก ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมากขึ้น จึงเลือกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมภายใต้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่พีเอชในช่วง 7 ถึง 10 เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 48 ชั่วโมง และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 องศาเซลเซียส เพื่อนำไปใช้ในการศึกษาผลของการเป็นสารกระตุ้นต่อลักษณะการคงรูปและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติต่อไป

4.5 เปรียบเทียบการเตรียมซิงก์ออกไซด์ทั้ง 3 วิธี

จากการศึกษาการเตรียมซิงก์ออกไซด์จากทั้ง 3 วิธี พบว่าทั้ง 3 วิธีดังกล่าวสามารถเตรียมซิงก์ออกไซด์ได้โดยไม่มีสารปนเปื้อน ทั้งนี้ข้อดีและข้อเสียของแต่ละวิธีนั้นสรุปได้ดังตารางที่ 4.1 และตารางสรุปภาวะการเตรียม ค่าเฉลี่ยของขนาดเกรน พื้นที่ผิวจำเพาะ BET และขนาดอนุภาคแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.1 ข้อดีข้อเสียของการเตรียมซิงก์ออกไซด์ทั้ง 3 วิธี

วิธีการเตรียม	ข้อดี	ข้อเสีย
สลายตัวทางความร้อน	<ul style="list-style-type: none"> - สะดวกขั้นตอนไม่ยุ่งยาก - รูปร่างเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ - การกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบ 	<ul style="list-style-type: none"> - อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง - พื้นที่ผิวจำเพาะไม่สูง
ไฮโดรเทอร์มอล	<ul style="list-style-type: none"> - อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไม่สูง - พื้นที่ผิวจำเพาะสูง 	<ul style="list-style-type: none"> - อนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ - การกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้าง
โซล-เจล	<ul style="list-style-type: none"> - ปฏิกิริยาเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ - อนุภาคที่ได้อยู่ในระดับนาโน - พื้นที่ผิวจำเพาะสูง - การกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบ 	<ul style="list-style-type: none"> - เวลาในการทำปฏิกิริยานาน

ตารางที่ 4.2 สมบัติของซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมที่ภาวะต่างๆ

ซิงก์ออกไซด์	พีเอช	RXN temp ⁵ (°C)	RXN time ⁶ (h)	AVG ⁷ (nm)	BET ⁸ (m ² /g)	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)
C ¹	-	-	-	29	12.93	กระจายตัวกว้าง 30 - 120
TD ²	-	500	3	34	19.47	D-50, L-500 - 3000
TD	-	600	3	37	14.89	D-150, L-500 - 2000
TD	-	700	3	41	21.83	200 - 400
HDTM ³	7	130	6	19	31.98	อนุภาคที่ได้มีการเกาะกลุ่มกัน เนื่องจากความร้อนในปฏิกิริยา ส่งผลให้อนุภาคไม่อยู่ในระดับนาโนเมตร
HDTM	8	130	6	25	32.21	
HDTM	9	130	6	20	43.03	
HDTM	10	130	6	23	32.96	
SG ⁴	7	30	48	14	45.32	6 - 10
SG	8	30	48	20	35.08	8 - 11
SG	9	30	48	26	30.05	12 - 14
SG	10	30	48	22	33.88	8 - 12

¹ C - ซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า

² TD - ซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อน

³ HDTM - ซิงก์ออกไซด์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล

⁴ SG - ซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล

⁵ RXN temp - อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)

⁶ RXN time - เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)

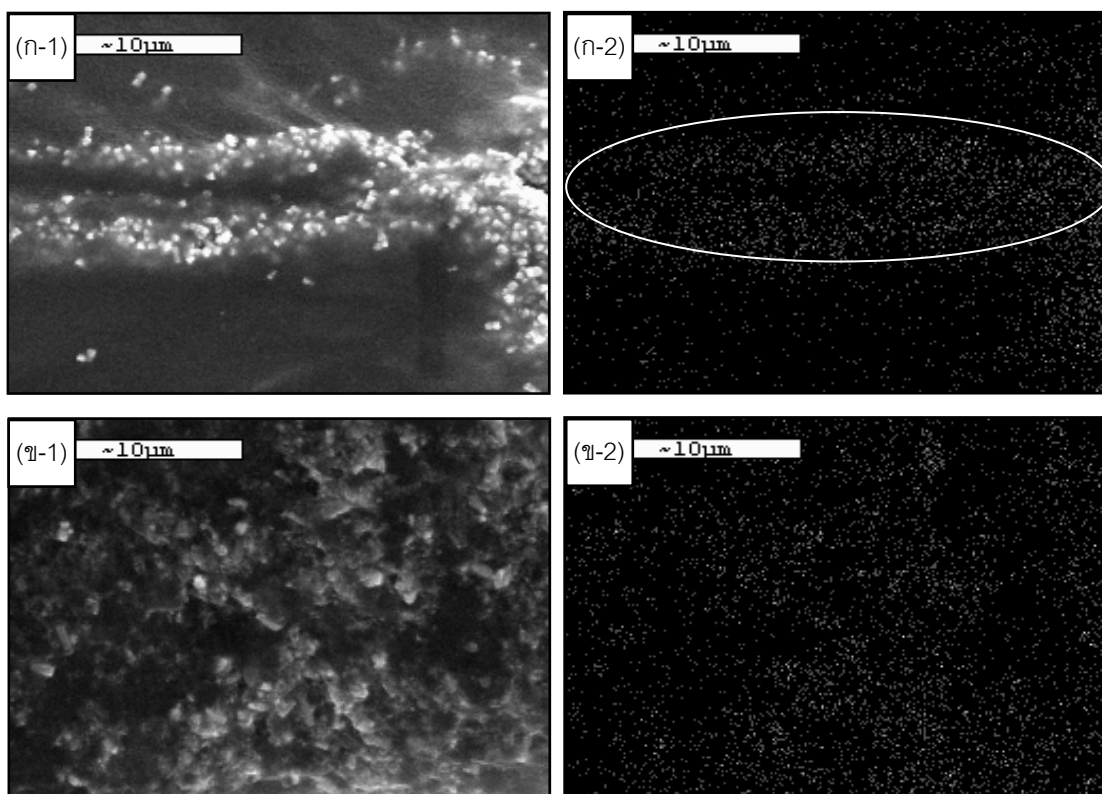
⁷ AVG - ค่าเฉลี่ยของขนาดเกรน (นาโนเมตร)

⁸ BET - ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)

4.6 ผลการศึกษาการนำซิงก์ออกไซด์ไปใช้ในยางธรรมชาติ

4.6.1 ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของซิงก์ออกไซด์ในเนื้อยางธรรมชาติที่ผ่านการตกตะกอนด้วยเมทานอล

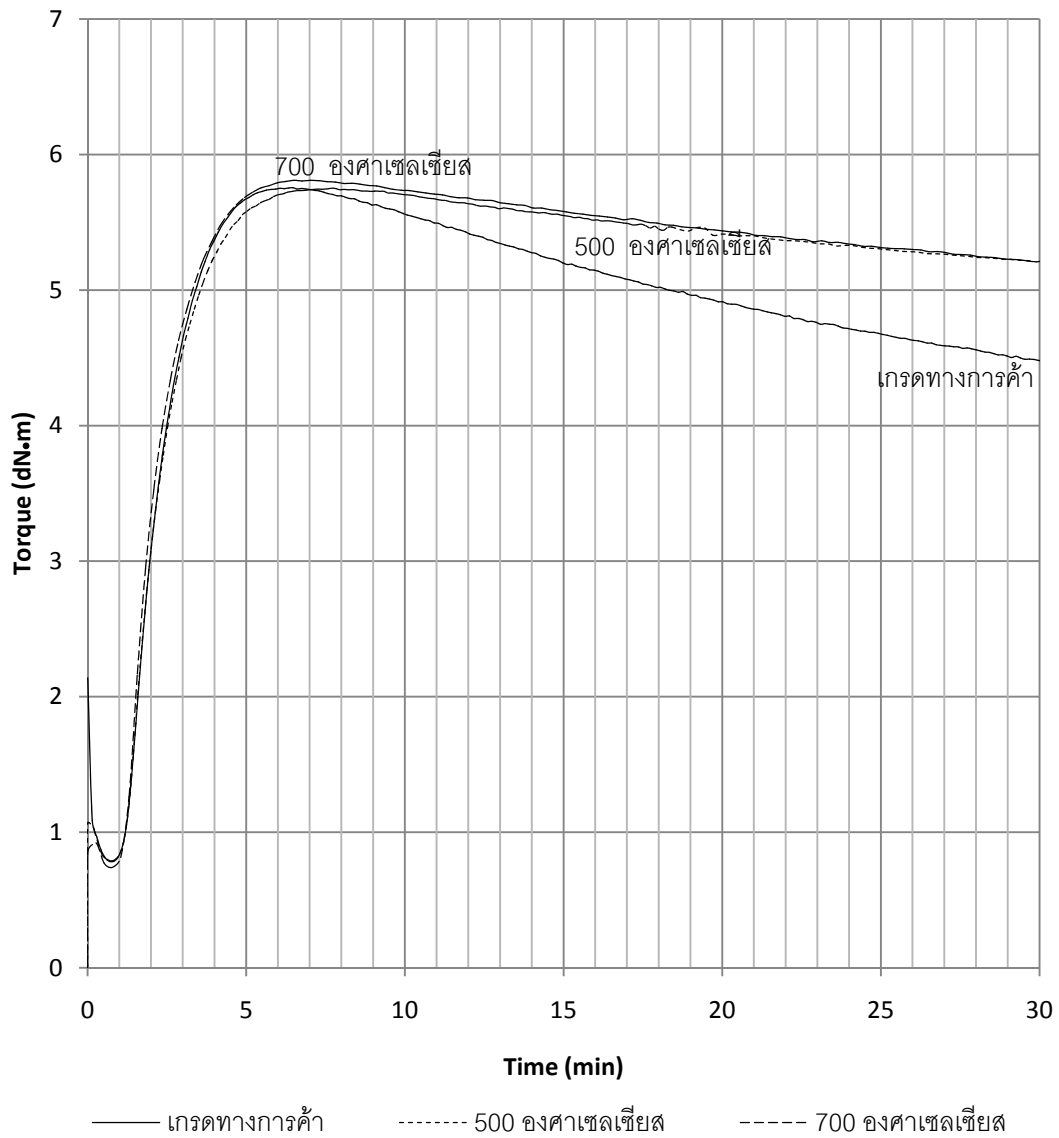
ในส่วนนี้เป็นการเปรียบเทียบการกระจายตัวของซิงก์ออกไซด์ในเนื้อยางธรรมชาติหลังจากผ่านการตกตะกอนด้วยเมทานอล โดยเปรียบเทียบจากเนื้อยางธรรมชาติที่มีซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าผสมอยู่กับเนื้อยางธรรมชาติที่มีนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล ที่พีเอชเท่ากับ 7 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโซล-เจลเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมงผสมอยู่ ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพที่ 4.16 จุดสีขาวในภาพแสดงถึงอนุภาคของซิงก์ออกไซด์และเฟสสีดำแสดงถึงเฟสของเนื้อยาง ซึ่งจะเห็นได้ว่าอนุภาคซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าเกิดการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนในตัวกลางยางธรรมชาติ โดยจะเห็นรอยต่อระหว่างอนุภาคซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าและเนื้อยางธรรมชาติมีการแบ่งแยกเฟสกันอย่างชัดเจน ในขณะที่ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้พบการกระจายตัวของอนุภาคในเนื้อยางที่ดีกว่า มีความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของซิงก์ออกไซด์และตัวกลางยางธรรมชาติ เนื่องจากไม่พบขอบเขตหรือบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสทั้งสองอย่างชัดเจน ทั้งนี้มีผลมาจากสมบัติพื้นผิวของซิงก์ออกไซด์ทั้งสองแตกต่างกัน เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของซิงก์ออกไซด์ในเนื้อยางธรรมชาติด้วยเทคนิค x-ray elemental mapping ดังแสดงในภาพที่ 4.16 (ก-2) และ (ข-2) จุดขาวในภาพแสดงถึงตำแหน่งที่พบอนุภาคซิงก์ พบว่าในเนื้อยางธรรมชาติที่มีซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าผสมอยู่นั้นมีอนุภาคซิงก์กระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ มีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนในบางบริเวณ (ดังแสดงในวงกลมภาพที่ 4.16 (ก-2)) ในขณะที่เนื้อยางธรรมชาติที่มีนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจลผสมอยู่มีอนุภาคซิงก์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งสอดคล้องกับสัณฐานวิทยาที่ปรากฏข้างต้น



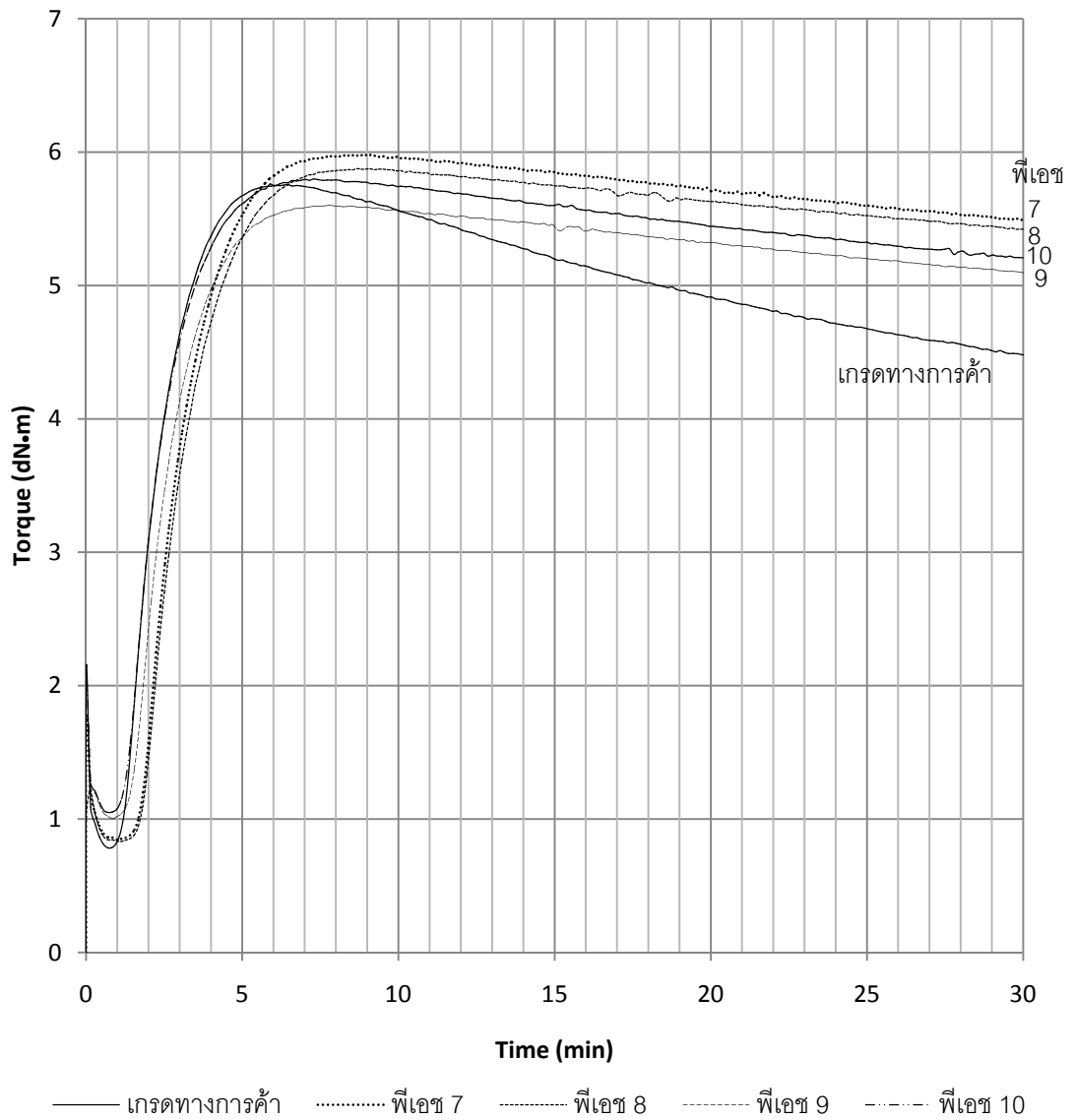
ภาพที่ 4.16 สัณฐานวิทยา (ซ้าย) และการกระจายตัวของอนุภาคซิงก์ด้วยเทคนิค x-ray elemental mapping (ขวา) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเนื้อเยื่อธรรมชาติที่ผ่านการตกตะกอนด้วยเมทานอลที่มี (ก) ซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและ (ข) นาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจลพีเอชเท่ากับ 7 ผสมอยู่

4.6.2 ผลการวิเคราะห์ทางธรรมชาติที่ผสมสารที่ทำให้ยางคงรูปด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่

เมื่อนำยางธรรมชาติที่มีซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า ซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส และนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจลที่พีเอชในช่วง 7 ถึง 10 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมง ไปผสมกับสารที่ทำให้ยางคงรูป ด้วยเครื่องบดผสมระบบปิด จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ที่อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาลักษณะการคงรูป ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4.17 และ 4.18 ซึ่งค่าต่างๆ ที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่นั้นแสดงดังตารางที่ 4.3



ภาพที่ 4.17 ลักษณะการคงรูปจากเครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าและซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส ในปริมาณ 5 พีเอชอาร์ และผสมสารที่ทำให้ยางคงรูป



ภาพที่ 4.18 ลักษณะการคงรูปจากเครื่องรีโอมิเตอร์แบบด่ายเคลื่อนที่ของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าและนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลที่พีเอชต่างๆ ในปริมาณ 5 พีเอชอาร์ และผสมสารที่ทำให้ยางคงรูป

ตารางที่ 4.3 ค่าที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์แบบดรายเคลือบที่ของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า ซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อน และนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลที่พีเอชต่างๆ ในปริมาณ 5 พีเอชอาร์ และผลสมสารที่ทำให้ยางคงรูป

ตัวอย่าง	M_L^8	M_H^9	T_{S2}^{10}	T_{C90}^{11}	$M_H - M_L^{12}$	CRI^{13}
ZnO(C) ¹	0.78	5.75	1.87	3.78	4.97	52.36
ZnO(500) ²	0.79	5.75	1.87	4.01	4.96	46.73
ZnO(700) ²	0.81	5.81	1.89	3.82	5.00	49.26
ZnO(pH7) ³	0.85	5.98	2.50	4.86	5.13	42.37
ZnO(pH8) ⁵	0.83	5.88	2.58	5.03	5.05	40.82
ZnO(pH9) ⁶	1.01	5.60	2.26	4.35	4.59	47.85
ZnO(pH10) ⁷	1.05	5.80	1.98	4.08	4.75	47.62

¹ ZnO(C) - ยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า

² ZnO(500) - ยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

³ ZnO(700) - ยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

⁴ ZnO(pH7) - ยางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล ที่พีเอชเท่ากับ 7

⁵ ZnO(pH8) - ยางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล ที่พีเอชเท่ากับ 8

⁶ ZnO(pH9) - ยางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล ที่พีเอชเท่ากับ 9

⁷ ZnO(pH10) - ยางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล ที่พีเอชเท่ากับ 10

⁸ M_L - ค่าแรงบิดต่ำสุด (dN·m)

⁹ M_H - ค่าแรงบิดสูงสุด (dN·m)

¹⁰ T_{S2} - ระยะเวลาสกอริช (นาที)

¹¹ T_{C90} - ระยะเวลาการคงรูปที่เหมาะสม (นาที)

¹² $M_H - M_L$ - ผลต่างระหว่างแรงบิดสูงสุดและแรงบิดต่ำสุด (dN·m)

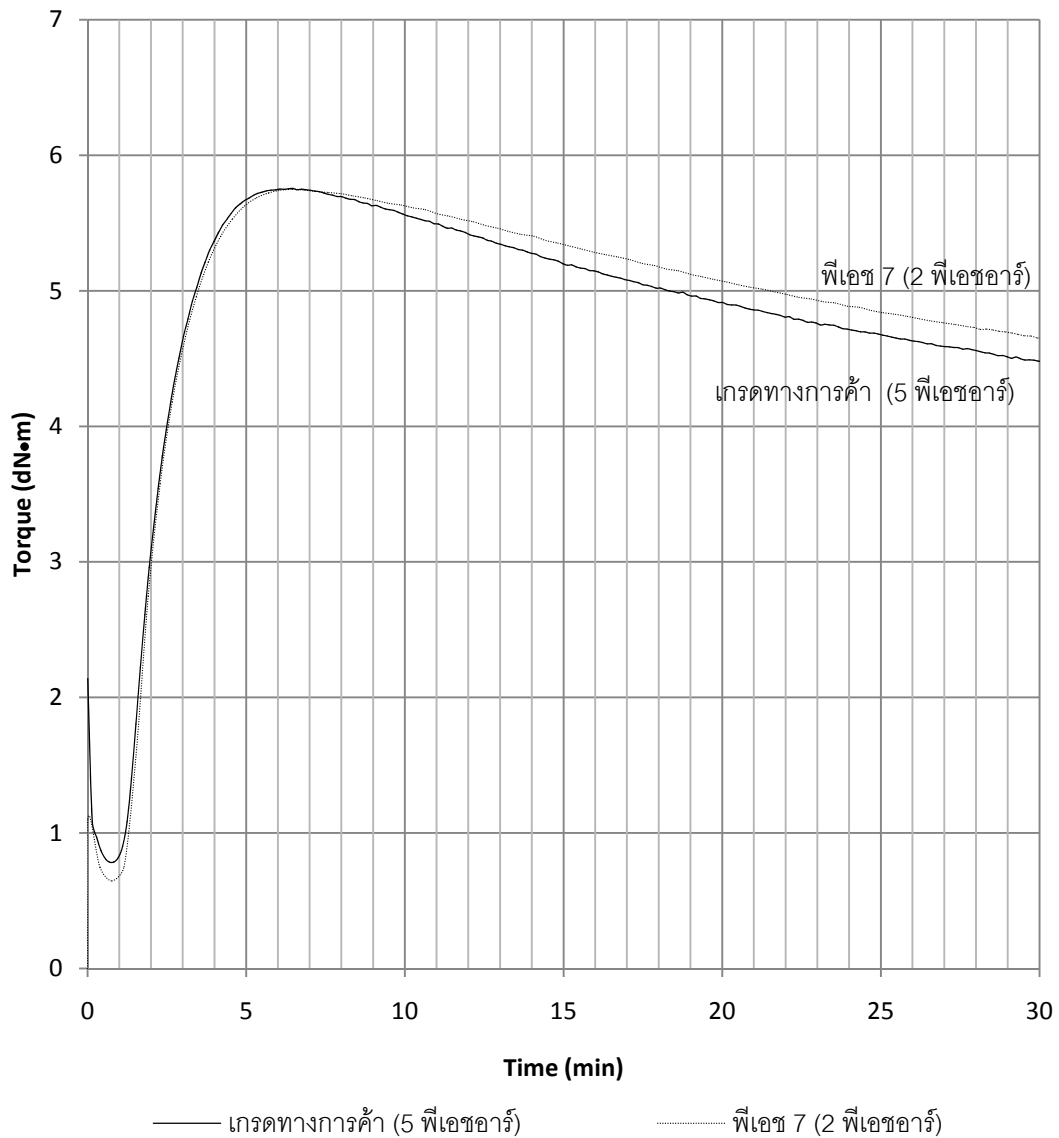
¹³ CRI - ค่าดัชนีการคงรูป (cure rate index = $\frac{100}{T_{C90} - T_{S2}}$)

จากลักษณะการคงรูปดังแสดงในภาพที่ 4.17 และภาพที่ 4.18 พบว่าลักษณะการคงรูปแบ่งเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงเริ่มต้น (induction) เมื่อยางได้รับความร้อน ยางจะอ่อนตัวทำให้ความหนืดลดลง แรงบิดที่ได้จึงลดลงจนถึงค่าต่ำสุดค่าหนึ่งเรียกว่า M_L ซึ่งเป็นค่าแรงบิดต่ำสุดที่บ่งบอกถึงค่าความหนืดของยางก่อนเกิดการคงรูปที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ (155 องศาเซลเซียส) ระยะเวลาสกอรัซ จะบอกเวลาที่ยางสามารถไหลได้เมื่ออยู่ในแม่พิมพ์ จากตารางที่ 4.3 พบว่าแรงบิดต่ำสุด และระยะเวลาสกอรัซ ของยางธรรมชาติที่ผสมด้วยซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนและนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล ให้ค่าใกล้เคียงกับแรงบิดต่ำสุดและระยะเวลาสกอรัซของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า ช่วงที่ 2 คือ ช่วงการคงรูป (curing) หลังจากที่ผ่านมาช่วงแรงบิดต่ำสุดแล้วจะเริ่มเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น ทำให้ค่าแรงบิดสูงขึ้น จนถึงค่าแรงบิดสูงสุด ผลต่างระหว่างค่าแรงบิดสูงสุดและแรงบิดต่ำสุดจะบ่งบอกถึงระดับการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล ระยะเวลาการคงรูปที่เหมาะสม คือเวลาที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลไปร้อยละ 90 จากตารางที่ 4.3 พบว่าค่าแรงบิดสูงสุด และระยะเวลาการคงรูปที่เหมาะสมของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า ซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อน และนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล นั้นให้ค่าที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ช่วงที่ 3 คือ หลังจากผ่านช่วงที่ให้ค่าแรงบิดสูงสุดแล้ว ความร้อนจากระบบนั้นจะทำลายพันธะเชื่อมขวาง (ยางเสื่อมสภาพ) ทำให้ค่าแรงบิดลดลงจากแรงบิดสูงสุด โดยจากภาพที่ 4.17 และภาพที่ 4.18 พบว่าอัตราปฏิกิริยาเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติที่ผสมด้วยซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้ามีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผสมด้วยซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนและนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล เนื่องด้วยซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ มีสมบัติพื้นผิวแตกต่างกัน ส่งผลให้การกระจายตัวในเนื้อยางธรรมชาติต่างกัน ลักษณะการคงรูปที่ได้จึงแตกต่างกัน โดยซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้นั้นอาจมีสมบัติพื้นผิวที่ดีกว่า ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยากับสารตัวเร่ง และสารที่ทำให้ยางคงรูปได้ทั่วถึงมากกว่า ลักษณะการคงรูปที่ได้จึงดีกว่าเมื่อเทียบกับการผสมด้วยซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า

สัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน (ภาพที่ 4.16) การกระจายตัวที่ดีกว่าของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้สามารถทำปฏิกิริยากับสารตัวเร่ง และสารที่ทำให้ยางรูปได้ทั่วถึงมากกว่าสมบัติที่ได้จึงดีกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า

ทั้งนี้ได้ทำการสุ่มเลือกนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล ที่พีเอชเท่ากับ 7 และลดปริมาณลดลงเหลือ 2 พีเอชอาร์ จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบดาเยนที่ที่ภาวะเดียวกัน โดยการคงรูปที่ได้ทั้งในช่วงเริ่มต้นและช่วงการคงรูปมีลักษณะใกล้เคียงกับยาง

ธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าปริมาณ 5 พีเอชอาร์ และมีอัตราการเสื่อมสภาพต่ำกว่าอย่างธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าปริมาณ 5 พีเอชอาร์ แสดงดังภาพที่ 4.19



ภาพที่ 4.19 ลักษณะการคงรูปจากเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคิลีอนที่ของยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าปริมาณ 5 พีเอชอาร์ เปรียบเทียบกับนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลที่พีเอชเท่ากับ 7 ในปริมาณ 2 พีเอชอาร์ และผสมสารที่ทำให้ยางคงรูป

4.6.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการคงรูป

เมื่อนำยางธรรมชาติที่มีซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า นาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส และนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลที่พีเอช 7 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมง ผสมสารที่ทำให้ยางคงรูป นำไปขึ้นรูป และนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติความแข็ง ค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สมบัติของยางธรรมชาติหลังผ่านกระบวนการคงรูป

สมบัติ	ตัวอย่างทดสอบ				
	COM-5 ¹	T500-5 ²	T700-5 ³	S7-5 ⁴	S7-2 ⁵
300% โมดูลัส (เมกะพาสคาล)	1.58±0.24	1.61±0.21	1.65±0.15	1.65±0.08	1.56±0.16
ความทนทาน ต่อแรงดึง (เมกะพาสคาล)	18.7±1.6	17.5±1.6	16.9±0.6	22.3±0.4	18.5±0.8
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	757±20	650±32	666±10	792±11	750±15
ความแข็ง (ชอร์เอ)	37.8±0.2	38.3±0.4	38.6±0.6	42.2±0.2	37.5±0.4

¹ COM-5 - ยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า ปริมาณ 5 พีเอชอาร์

² T500-5 - ยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ปริมาณ 5 พีเอชอาร์

³ T700-5 - ยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ปริมาณ 5 พีเอชอาร์

⁴ S7-5 - ยางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล ที่พีเอชเท่ากับ 7 ปริมาณ 5 พีเอชอาร์

⁵ S7-2 - ยางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจล ที่พีเอชเท่ากับ 7 ปริมาณ 2 พีเอชอาร์

เมื่อเปรียบเทียบยางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส กับยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า เมื่อใช้ในปริมาณ 5 พีเอชอาร์ เท่ากัน พบว่ายางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าให้ค่าค่า 300 % โมดูลัส และความแข็งต่ำกว่า ในขณะที่มีความทนทานต่อแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด ที่สูงกว่ายางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อน

จากลักษณะการคงรูปจากภาพที่ 4.17 ค่าในตารางที่ 4.3 และค่าในตารางที่ 4.4 สรุปได้ว่าอนุภาคที่แตกต่างกันของซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนที่ 500 และ 700 องศาเซลเซียสนั้น สามารถใช้ทดแทนกันได้ เนื่องจากให้ค่าต่างๆ ใกล้เคียงกัน อีกทั้งขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ไม่มีผลต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่ได้

ยางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจลที่พีเอช 7 ให้ค่า 300 % โมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และความแข็งที่สูงกว่ายางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าเมื่อใช้ในปริมาณ 5 พีเอชอาร์เท่ากัน ทั้งนี้เนื่องจากนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีโซล-เจลมีขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ที่สูงกว่า เมื่อทำการลดปริมาณนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจลที่พีเอชเท่ากับ 7 ลงเหลือปริมาณ 2 พีเอชอาร์ พบว่ายางมีค่า 300 % โมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และความแข็งเทียบเคียงกับยางธรรมชาติที่ผสมซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า ในปริมาณ 5 พีเอชอาร์

เมื่อเปรียบเทียบยางธรรมชาติที่ผสมนาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจลที่พีเอช 7 ในปริมาณ 5 และ 2 พีเอชอาร์ พบว่าการลดปริมาณซิงก์ออกไซด์ลงส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลที่ได้มีค่าลดลงเล็กน้อย เนื่องจากซิงก์ออกไซด์ในปริมาณน้อยจะมีปริมาณของซิงก์ไอออนน้อยกว่า พันธะที่เกิดกับตัวเร่งมีน้อยกว่า สมบัติที่ได้จึงแยกลง

กล่าวได้ว่านาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจลนั้น สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกล และสมบัติความแข็งของยางธรรมชาติได้ และเมื่อลดปริมาณที่ใช้ลงพบว่ายังให้สมบัติเทียบกับการผสมโดยใช้ซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากทั้ง 3 วิธี ให้โครงสร้างผลึกแบบเดียวกัน เฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์ โดยไม่พบสารปนเปื้อนตัวอื่น แต่ทั้ง 3 วิธี ให้รูปร่างและขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน

สำหรับวิธีสลายตัวทางความร้อน พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 500 และ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีความยาวในช่วง 0.5 ถึง 2 ไมโครเมตร และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 700 องศาเซลเซียส อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายวงรี มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 200 - 400 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ไม่สูงนัก

สำหรับวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิ (110 ถึง 130 องศาเซลเซียส) พีเอช (ช่วง 7 ถึง 10) และเวลา (1 ถึง 6 ชั่วโมง) ในการทำปฏิกิริยา อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมที่มีขนาดแตกต่างกัน เนื่องจากอุณหภูมิทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค โดยภาวะดังไม่สามารถทำการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์ได้

สำหรับวิธีโซล-เจล พบว่าอุณหภูมิ และพีเอชมีผลต่อขนาดอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ ส่วนเวลาไม่มีผลต่อขนาดอนุภาค เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส นาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 6 ถึง 14 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET สูง การเพิ่มอุณหภูมิที่จะทำให้มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมากขึ้น ทั้งนี้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมนาโนซิงก์ออกไซด์คือ พีเอชเท่ากับ 7 เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 48 ชั่วโมง และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส

เมื่อซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้นำมาผสมเป็นสารกระตุ้นในยางในปริมาณ 5 พีเอชอาร์ พบว่าซิงก์ออกไซด์จากวิธีสลายตัวทางความร้อนให้สมบัติต่างๆ ใกล้เคียงกับซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า ในขณะที่ใช้นาโนซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซล-เจลนั้นให้ยางความทนทานต่อความร้อน ความทนทานต่อแรงดึง โมดูลัส และความแข็งสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม พบว่าการใช้นาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีโซล-เจลในปริมาณ 2 พีเอชอาร์ พบว่ายางที่ได้มีสมบัติต่างๆ ใกล้เคียงกับยางที่ใช้ซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้าในปริมาณ 5 พีเอชอาร์ สรุปได้ว่านาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีโซล-เจลเหมาะสมที่จะนำมาเป็นสารกระตุ้นในยางเนื่องจากสามารถลดปริมาณการใช้ซิงก์ออกไซด์ได้เมื่อเทียบกับการใช้ซิงก์ออกไซด์เกรดทางการค้า

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาสมบัติอื่นของนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 3 และ 12 ชั่วโมง เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ BET ว่าใกล้เคียงหรือเทียบเท่ากับนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 48 ชั่วโมง หรือไม่
2. ศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติที่ผสมด้วยซิงก์ออกไซด์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล
2. ควรจะศึกษาสมบัติอื่นๆ ของยางธรรมชาติที่ได้หลังจากกระบวนการคงรูปด้วย

รายการอ้างอิง

- [1] Frederickson, C.J., Koh, J.-Y., and Bush, A.I. The neurobiology of zinc in health and disease. Natural Reviews Neuroscience 6 (2005) : 449–462.
- [2] Nieuwenhuizen, P.J. Zinc accelerator complexes: versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization. Applied Catalyst A: General 207 (2001) : 55–68.
- [3] International Zinc Association-Zinc Oxide Information Center. Zinc Oxide Applications [Online]. 2010. Available from : <http://www.znoxide.org/index.html> [2012, March 25]
- [4] Auer, G., Griebler, W.D., and Jahn, B. Industrial Inorganic Pigments 3rd Completely Revised and Extended Edition. United States: John Wiley & Sons, 2005.
- [5] Mahmud, S., and Abdullah, M.J. Tapered head facets of zinc oxide nanorods. Solid State Science Technology 15 (2007) : 108–115.
- [6] Mahmud, S., Abdullah, M.J., Putrus, G., Chong J., and Mohamad, A.K. Nanostructure of ZnO fabricated via French process and its correlation to electrical properties of semiconducting varistors. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry 36 (2006) : 155–159.
- [7] ASTM Standards, Standard classification for rubber compounding materials zinc oxide (D 4295-89), 2005.
- [8] Moezzi, A., McDonagh, A.M., and Cortie, M. B. Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications. Chemical Engineering Journal 186 (2012) : 1–22.
- [9] Schoukens, A.F.S., Shaw, F., and Ghemaly, E.C. The enviroplas process for the treatment of steel-plant dusts. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy 93 (1993) : 1–7.
- [10] ValoRes GmbH. The Waelz Kiln [Online]. 2009. Available from : <http://www.valores.com/pdf/WaelzKilnDescription-EN.pdf> [2012, May 1]

- [11] Wikipedia. Thermal decomposition [Online]. 2010. Available from : http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_decomposition [2012, April 4].
- [12] Wikipedia. Chemical decomposition [Online]. 2010. Available from : http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_decomposition [2012, April 4]
- [13] Somiya, S., and Roy, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. Bulletin of Material Science 23 (2000) : 453 - 460.
- [14] Universiti Teknologi Malaysia. Several examples of different sizes of stainless steel pressure vessels [Online]. 2010. Available from : <http://www.zeolite.utm.my/?Research:Instrumentation:Autoclaves> [2012, April 4]
- [15] สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีกระบวนการไหล-เจล. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [16] พัชรมน ยอดวัลลภ. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาโดยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงสำหรับการสังเคราะห์ฟอสเฟต-ทรอปซ์. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.
- [17] Izyumskaya, N., Avrutin, V., Özgür, Ü., Alivov, Y.I., and Morkoç, H. Preparation and properties of ZnO and devices. Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics 244 (2007) : 1439–1450.
- [18] Look, D.C. Recent advances in ZnO materials and devices. Materials Science and Engineering B80 (2001) : 383–387.
- [19] Mortimer, M., Kasemets, K., and Kahru, A. Toxicity of ZnO and CuO nanoparticles to ciliated protozoa Tetrahymenathermophila. Toxicology 269 (2010) : 182–189.
- [20] Klingshirn, C. ZnO : from basics towards applications. Physica Status Solidi (B) : Basic Solid State Physics 244 (2007) : 3027–3073.

- [21] Heideman, G. Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds: mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives. PhD Thesis University of Twente Enschede the Netherlands, 2004.
- [22] Sahoo, S., Kar, S., Ganguly, A., Maiti, M., and Bhowmick, A. Synthetic zinc oxide nanoparticles as curing agent for polychloroprene. Polym. Polym. Compos 16 (2008) : 193.
- [23] Heideman, G., Noordermeer, J.W.M., Datta, R.N., and Baarle, B.V. Zinc loaded clay as activator in sulfur vulcanization: a new route for zinc oxide reduction in rubber compounds. Rubber Chemistry and Technology 77 (2004) : 336-355.
- [24] Heideman, G., Noordermeer, J.W.M., Datta, R.N., and Baarle, B.V. Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds. Macromolecule Symposia 245–246 (2006) : 657–667.
- [25] Digitalfire. Digitalfire Ceramic Oxides Directory-Zinc oxide [Online]. 2008. Available from : <http://digitalfire.com/4sight/oxide/zno.html> [2012, March 25]
- [26] Nav Bharat Metallic Oxide Industries Pvt. Limited. Applications of zinc oxide. [Online]. Available from : <http://www.navbharat.co.in/clients.htm> [2012, March 25]
- [27] พงษ์ธร แซ่อู๋. ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. ปทุมธานี : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2548.
- [28] วราภรณ์ ขจรไชยกูล. ยางธรรมชาติ: การผลิตและใช้งาน (Natural Rubber : Production and Applications). กรุงเทพมหานคร : สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.), 2549.
- [29] อธิธิพล ชัดแจ้ง. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง (Science & Technology of Rubber). ภาควิชาเคมีคณะวิทยาศาสตร์, 2551.
- [30] เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังษี. ยางธรรมชาติเบื้องต้น. ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2540.

- [31] พงษ์ธร แซ่อู๋ย. สารเคมียาง. ปทุมธานี : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2548.
- [32] พงษ์ธร แซ่อู๋ย และ ชาคกริต สิริสิงห. ยาง: กระบวนการผลิตและการทดสอบ. ปทุมธานี : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2550.
- [33] Lin, C.C., and Li, Y.Y. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. Materials Chemistry and Physics 113 (2009) : 334–337.
- [34] Aneesh, P.M., Vanaja, K.A., and Jayaraj, M.K. Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method. Nanophotonic Materials IV 6639 (2007) : 66390J-1 - 66390J-9.
- [35] Lee, J., Easteal, A.J., Pal, U., and Bhattacharyya, D. Evolution of ZnO nanostructures in sol–gel synthesis. Current Applied Physics 9 (2009) : 792–796.
- [36] Jing, L., Xu, Z., Shang, J., Sun, X., Cai, W., and Guo, H. The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles. Materials Science and Engineering A332 (2002) : 356–361.
- [37] Kanade, K.G., Kale, B.B., Aiyer, R.C., and Das, B.K. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. Materials Research Bulletin 41 (2006) : 590–600.
- [38] Ganjali, S.T., Malekzadeh, M., Abbasian, A., and Khosravi, M. Effects of different activator systems on cure characteristics and physicomechanical properties of a NR/SBR blend. Iranian Polymer Journal 18 (2009) : 415–425.
- [39] Alias, S.S., Ismail, A.B., and Mohamad, A.A. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation. Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) : 231–237.
- [40] Chou, T.P., Zhang, Q., Frywell, G.E., and Cao, G. Hierarchically structured ZnO film for dye-sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency. Advanced Materials 19 (2007) : 2588–2592.

- [41] Institute for Innovation Learning Mahidol University. Electron microscope [Online]. 2012. Available from : <http://www.il.mahidol.ac.th/media/nano/Page/Unit4-5.html> [2012, May 20]

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

ก-1 การเตรียมสารละลายโซล-เจล

สารละลายซิงก์แอซีเทต

โดยความเข้มข้นที่ต้องการคือ 0.1 โมลาร์ ซิงซิงก์แอซีเทตไดไฮเดรต 2.1949 กรัม ใส่น้ำปราศจากไอออนลงไป จนได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตรแล้วทำการปั่นกวนให้เข้ากัน

สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

โดยความเข้มข้นที่ต้องการคือ 0.1 โมลาร์ ซิงโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัม ใส่น้ำปราศจากไอออนลงไปจนได้ปริมาตร 1000 มิลลิลิตรแล้วทำการปั่นกวนให้เข้ากัน

ก-2 การคำนวณค่าเฉลี่ยของขนาดเกรน

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเครื่อง x-ray diffractometer นั้นสามารถนำมาคำนวณค่าเฉลี่ยของเกรนได้ โดยค่าที่ต้องการใช้คือ ค่ามุมการแทรกสอด (2θ) และค่าความเข้มของพลังงาน (intensity) และใช้สมการเชอร์เรอร์ ดังแสดง $LC = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \sqrt{FWHM^2 - s^2}}$

ค่ามุมการแทรกสอด	ความเข้มของพลังงาน
36.3	986.67
36.32	1323.3
36.34	1716.7
36.36	2111.7
36.38	2253.3
36.4	2408.3
36.42	2166.7
36.44	2071.7
36.46	1653.3
36.48	1443.3
36.5	1251.7
36.52	955

เมื่อ

LC คือ ค่าเฉลี่ยของขนาดเกรน

π เท่ากับ 3.142

K คือ ค่าคงที่เซอว์เรอร์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.89

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสี $\text{CuK}\alpha$ มีค่าเท่ากับ 0.15406 นาโนเมตร

θ คือ ค่ามุมแทรกสอดของระนาบที่ให้ค่าความเข้มของพลังงานสูงสุด ในที่นี้คือระนาบ (101)

FWHM คือ ระยะของมุมแทรกสอดตรงตำแหน่งครึ่งหนึ่งของระนาบที่ให้ค่าความเข้มของพลังงานสูงสุด

s คือ ค่าความคลาดเคลื่อนของเครื่องมือการทดลอง

จากตารางหน้า 85 จะได้ว่า ค่าความเข้มของพลังงานที่สูงที่สุดคือ 2408.3 โดยตรงกับ ค่ามุมแทรกสอด เท่ากับ 36.4 จะได้ว่า $\theta = 18.20^\circ$ และค่าความเข้มของพลังงานที่สูงที่สุดครึ่งหนึ่งคือ 1204.15 ตรงกับค่ามุมแทรกสอด คือ 36.31° และ 36.51° ผลต่างคือ 0.2° นั่นคือ ค่า FWHM และเมื่อนำค่าต่างไปแทนลงในสมการจะได้ว่า

$$LC = \frac{180}{3.142} \cdot \frac{0.89 \cdot 0.15406}{\cos(18.20) \cdot \sqrt{0.2^2 - 0^2}}$$

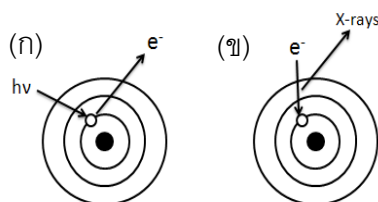
ภาคผนวก ข

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันเป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์และความรู้เกี่ยวกับระบบวิชาโครงสร้างผลึก (crystallography)

การเกิดรังสีเอกซ์

เมื่อยังอนุภาคพลังงานสูงเช่น อิเล็กตรอน หรือรังสีเอ็กซ์ประจุมุมไปกระทบกับอนุภาคที่เป็นเป้าทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงในของอะตอมอนุภาคที่เป็นเป้าหลุดออกมา ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้น (ภาพที่ ข-1(ก)) ที่ว่างที่เกิดขึ้นทำให้อะตอมมีเสถียรภาพต่ำลง ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง อยู่อย่างรวดเร็ว แต่การที่จะต้องเข้ามาแทนที่จะต้องคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของความร้อนและรังสีเอ็กซ์ (ภาพที่ ข-1(ข))



ภาพที่ ข-1 การเกิดรังสีเอ็กซ์ (ก) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชนทำให้อิเล็กตรอนในชั้นของอะตอมหลุดออกไป (ข) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมคายรังสีเอ็กซ์ออกมา

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ตัวอย่างที่เป็นผง (powder x-ray diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (single-crystal x-ray diffraction)

Powder x-ray diffraction

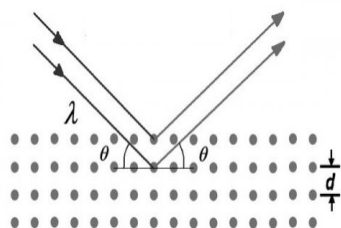
สามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอ็กซ์ diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิญภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรืออสัณฐาน

เทคนิค powder x-ray diffraction นี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวิภาคของวัสดุได้

Single- crystal x-ray diffraction หรือ x-ray crystallography

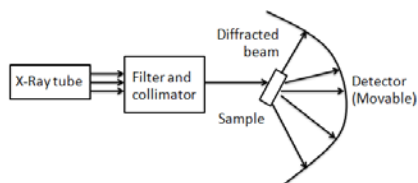
สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวกันของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมาก ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น ตัวเร่งจะไม่เป็นผลึกเดี่ยว จึงไม่กล่าวถึงในรายละเอียดของเทคนิคนี้

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ทำให้รังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังภาพที่ ข-2



ภาพที่ ข-2 ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการกระเจิง (scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม θ กับผิวหน้าของของแข็งซึ่งมุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ขั้นตอนที่สองคือการเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน (in phase) จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าความสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (destructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน (out of phase) รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูด (amplitude) ลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่า หรือไม่เห็นอะไรเลยหากเกิดการหักล้างแบบสมบูรณ์



ภาพที่ ข-3 องค์ประกอบของเครื่องมือ powder x-ray diffractometer

แผนภาพเครื่องมือ แสดงไว้ในภาพที่ ข-3 รายละเอียดและส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้
แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (x-ray tube)

สำหรับเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คือ หลอดรังสีเอกซ์หรือหลอดคูลิดจ์ (Coolidge tube) ซึ่งภายในบรรจุแคโทด เป็นขดลวดให้ความร้อน แอโนดคือโลหะที่เป็นเป้า ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี กล่าวคือ มีสภาพการนำความร้อนสูง มีจุดหลอมเหลวสูง เมื่อให้กระแสแก่แคโทด จะมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากแคโทดพุ่งเข้าชนแอโนด ทำให้อิเล็กตรอนวงในของแอโนดหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ และความร้อน โลหะที่นิยมใช้เป็นแอโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่ หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้ดี

อุปกรณ์สำหรับเลือกความยาวคลื่น

อาจจะเป็นโมนโครเมเตอร์ (monochromator) หรือแผ่นกรองแสง เป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ ส่วนประกอบอีกอย่างหนึ่งคือตัวทำขนาน (collimator) ทำหน้าที่บังคับทิศทางของรังสีให้ขนานกันตลอดจนตกกระทบกับตัวอย่าง

ที่ใส่ตัวอย่างและฐานวาง

อาจเป็นพลาสติก หรือโลหะก็ได้ ส่วนฐานวางอาจเป็นแท่นที่ไม่เคลื่อนที่ หรือเป็นแท่นที่สามารถหมุนได้

ตัวตรวจวัดรังสี

ตัวตรวจวัดรังสีจะเคลื่อนที่ได้ และสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆทำให้หาค่า 2θ ได้

ภาคผนวก ค

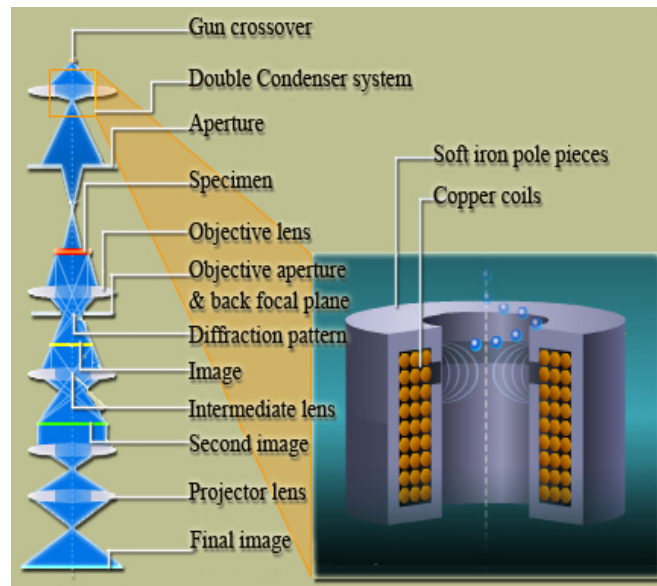
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron microscope)

กล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อนุภาคอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานสูง ในการตรวจสอบวัตถุแทนแสงปกติ เพราะว่าความยาวคลื่นของลำอนุภาคอิเล็กตรอนสั้นกว่าความยาวคลื่นแสงประมาณ 100000 เท่า จึงส่งผลให้กล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพของกำลังขยายและบ่งรายละเอียดได้มากกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยสามารถแยกชัดรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรได้ (สูงสุด 0.1 นาโนเมตร) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมี 2 ชนิด ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope: TEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM)

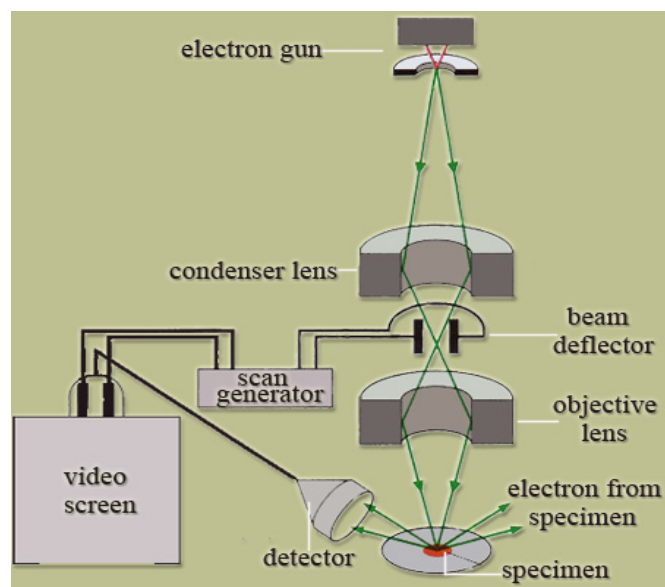
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ต้องให้ลำอิเล็กตรอนผ่านทะลุตัวอย่างได้ นั่นคือตัวอย่างที่ใช้ศึกษาจะต้องบางมากและภาพที่เกิดขึ้นคือเงา ซึ่งจะปรากฏบนแผ่นรับภาพ โดยหลักการการทำงานนั้นเริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนผลิตอิเล็กตรอน จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า ผ่านไปยังเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) ซึ่งจะรวบรวมและบีบอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ที่จะสามารถปรับขนาดให้เล็กหรือใหญ่ได้ ลำอิเล็กตรอนที่ออกมาจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่ต้องการศึกษา (specimen) เกิดการกระเจิงแสงขึ้น สำหรับตัวอย่างที่เป็น crystalline materials อิเล็กตรอนทะลุผ่าน (transmission beam) ไม่เท่ากันจุดที่มีความหนาแน่นมากกว่าอิเล็กตรอนจะเลี้ยวเบน (diffraction beam) ได้มากกว่าบริเวณที่เป็นช่องว่าง เมื่อทั้ง transmission beam และ diffraction beam เคลื่อนที่ผ่านมายัง objective lens จะทำการแยกแยะกลุ่มของ transmission beam กับ diffraction beam ออกจากกันที่จุด back focal และจะเกิดภาพที่ image plane ซึ่งจะถูกส่งต่อไปยัง intermediate lens ในการเพิ่มหรือลดกำลังขยายภาพของวัตถุ นอกจาก objective lens แล้ว intermediate lens และ projector lens จะทำหน้าที่ขยายภาพที่ได้จาก objective lens อีกต่อหนึ่ง ก่อนที่ภาพจะถูกฉายไปยังฉากรับภาพ

กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน การเตรียมตัวอย่างจึงไม่ต้องบางมาก เพราะภาพที่เกิดขึ้นได้จากการตรวจวัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่ปล่อยออกมาจากผิวหน้าของตัวอย่าง ภาพที่ได้มีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ โดยหลักการการทำงานนั้นเริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ผลิตอิเล็กตรอน จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า ผ่านไปยังเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) ซึ่งจะรวบรวมและบีบอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ที่จะสามารถปรับขนาดให้เล็กหรือใหญ่ได้ หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะ

โฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงจากสัญญาณไฟฟ้าเป็นสัญญาณภาพ จากนั้นถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอได้เลย



ภาพที่ ค-1 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [41]



ภาพที่ ค-2 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [41]

ตาราง ค-1 เปรียบเทียบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
กำลังขยาย	1000 ถึง 500000 เท่า	10 ถึง 100000 เท่า
การปรากฏของภาพ	เงาเกิดขึ้นโดยตรง	ภาพเกิดจากการแปลงสัญญาณ
ลักษณะภาพ	ภาพ 2 มิติ	ภาพ 3 มิติ เห็นความลึก
จุดประสงค์	ศึกษารายละเอียดในตัวอย่าง	ศึกษารายละเอียดของพื้นผิว
การเตรียม	ต้องใช้ความชำนาญพิเศษและใช้เวลาการเตรียมนาน	ง่ายสะดวกรวดเร็วไม่ต้องรอนาน

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสุรชัย สิริพิพัฒน์ เกิดเมื่อวันที่ 7 ตุลาคม พ.ศ.2530 จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีวิศวกรรม) จากคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2552

ประสบการณ์นำเสนอผลงาน

นำเสนอผลงานวิจัยแบบปากเปล่าหัวข้อ “Preparation of Nano Zinc Oxide for Improvement of Cure Characteristics and Mechanical Properties of Vulcanizate from Natural Rubber Latex” ในงาน The 19th Science Forum 2011 จัดขึ้นโดย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย วันที่ 10-11 มีนาคม พ.ศ.2554 ตึกมหามกุฏ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยกรุงเทพมหานคร ประเทศไทย

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์หัวข้อ “Property Enhancement of Natural Rubber Vulcanizate by Nano Zinc Oxide Incorporation” ในงาน The 2nd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 17th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers จัดขึ้นโดย Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology & the Petroleum and Petrochemical College วันที่ 26 เมษายน พ.ศ.2554 ศูนย์ประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย

นำเสนอผลงานวิจัยแบบปากเปล่าหัวข้อ “ZnO Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Synthesis and Their Application with Natural Rubber Latex” ในงาน The 20th Science Forum 2012 จัดขึ้นโดยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย วันที่ 19-20 เมษายน พ.ศ.2555 ตึกมหามกุฏ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย