

การดัดแปรพื้นผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต

The Modification of Calcium Carbonate Nanoparticle Surface

โดย

นายเสมอแมน ศรีปรัชญาภา

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

เรื่อง การตัดแปรพื้นผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต


โดย นายเสมอแมน ศรีปรัชญาภา

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา


ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

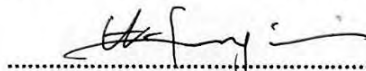
คณะกรรมการสอบโครงการ

..... ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โรจน์ฤทธิ์ โรจนธเนศ)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อ๋มย๋ม)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วัน.....เดือน.....พ.ศ.

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การดัดแปรพันธุวิศวกรรมของแคลเซียมคาร์บอเนต

ชื่อนิติในโครงการ นายเสมอแมน ศรีปริญญาภา เลขประจำตัว 5533170323

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โรจน์ฤทธิ์ โรจนธเนศ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

แคลเซียมคาร์บอเนตมีศักยภาพที่จะนำมาประยุกต์ใช้ นำส่งยาได้ด้วยความเข้ากันได้กับระบบชีวภาพและสามารถสลายตัวได้ในกระบวนการทางชีวภาพ โดยทั่วไปการดัดแปรพันธุวิศวกรรมของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยพอลิเมอร์หรือสารอินทรีย์อื่น ๆ ทำได้โดยการดูดซับทางกายภาพ รายงานนี้จะกล่าวถึงการพัฒนาเทคนิคการดูดซับทางเคมีชนิดใหม่ด้วยอันตรกิริยาทางไฟฟ้าที่แข็งแรงระหว่างแคลเซียมไอออนและคาร์บอกซิเลตไอออน งานวิจัยนี้ได้เคลือบคาร์บอกซิเลตไอออน ได้แก่ แอซีเตตไอออน โพรพิโอเนตไอออน และ โรสเบงกอลบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งปรับผิวหน้าไว้ด้วยชั้นของแคลเซียมไอออน สามารถบรรจุโรสเบงกอลบนผิวของอนุภาคนาโนได้ถึงร้อยละ 3.83 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการเคลือบผิวแบบหลายชั้นวิธีนี้จะนำแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีฟังก์ชันต่าง ๆ ไปสู่งานวิจัยสาขาต่าง ๆ เช่น การนำส่งยา และการเร่งปฏิกิริยาได้อย่างกว้างขวาง การดัดแปรแคลเซียมชนิดต่าง ๆ ด้วยเกลือของสารอินทรีย์ชนิดอื่น กำลังอยู่ในกระบวนการทดลอง

คำสำคัญ: แคลเซียมคาร์บอเนต, อนุภาคนาโน, แคลเซียมไอออน, ชั้นเดี่ยว, หลายชั้น, เกลือของกรด-คาร์บอกซิลิก

Title The Modification of Calcium Carbonate Nanoparticle Surface

Student name Mr.Samerman Sriparichayapa ID 5533170323

Advisor name Assistant Professor Dr.Rojrit Rojanathanes

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Academic Year 2015

Abstract

Calcium carbonate can potentially be used in drug delivery applications due to biocompatibility and biodegradability. Conventionally, surface modification of calcium carbonate was achieved with polymer or other organic substances by physisorption. With strong ionic interaction between calcium ion and carboxylate ion, a novel technique of chemisorption was developed and reported, herein. In this research carboxylate ions, namely acetate ion, propionate ion and rose bengal, were coated on the surface of calcium carbonate nanoparticle which had been pre-treated with calcium ion layer(s). With multilayer coating technique, rose bengal can be loaded on the surface of nanoparticle up to 3.83% weight. This method can open the use of functional calcium carbonate to wide variety research fields such as drug delivery and catalysis. Modification with other organic salts on calcium based minerals is now under investigation.

Keyword: Calcium carbonate, nanoparticle, Calcium ion, Single layer, Multi layer, Carboxylate ion.

กิตติกรรมประกาศ

ขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โรจน์ฤทธิ์ โจรนธเนศ ที่เสนองานวิจัยที่น่าสนใจ ให้คำแนะนำในการทำวิจัยสม่ำเสมอ ชี้แนะการเขียนรายงานที่ดี และความรู้เพิ่มเติมหลากหลายประการ ขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพ.อมรพันธุ์ เสรีมาศพันธุ์ ที่อนุเคราะห์ให้ร่วมทำการทดลองที่ห้องทดลองอาคารแพทยพัฒน์ คณะแพทยศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และให้ความกรุณาร่วมใช้งาน TEM ที่คณะแพทยศาสตร์ และศาสตราจารย์ ดร.สุวบุญ จิรชาญชัยที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่อง Zetasizer ที่วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยเหลือเรื่องอุปกรณ์การทำวิจัย สอนใช้อุปกรณ์ต่าง ๆ อย่างถุกวิธี และให้กำลังใจในการทำวิจัยด้วยดีเสมอมา ขอบพระคุณพี่แลบที่คณะวิทยาศาสตร์และคณะแพทยศาสตร์ที่ช่วยเหลือ แนะนำ และดำเนินเรื่องต่าง ๆ ด้วยความเต็มใจ ขอบพระคุณพี่ที่คุมเครื่องมือวัด Zeta potential และ TEM ที่ให้คำแนะนำ ความรู้การใช้เครื่องมือ และเป็นกันเองด้วยความยินดี

สุดท้ายนี้ขอบพระคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เป็นส่วนหนึ่งของบททดสอบชีวิตนิสิตในรั้วมหาวิทยาลัยที่ต้องทุ่มเทแรงกาย แรงใจ ความรู้ ความสามารถ ฝ่าฟันอุปสรรคต่าง ๆ ให้นับเป็นความภูมิใจที่จะติดตัวของผู้วิจัยตลอดไป

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
สารบัญตาราง	ฅ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
1.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	7
1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย	9
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	9
บทที่ 2 การทดลอง.....	10
2.1 วิธีการทดลองทั่วไป.....	10
2.2 วิธีทำการทดลอง	12
2.3 วิธีการระบุเอกลักษณ์.....	16
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	17
3.1 การปรับสภาพพื้นผิวของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียว ..	17
3.2 การปรับสภาพพื้นผิวของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนแบบหลายชั้น .	23

3.3 การตัดแปรพื้นผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานแบบชั้นเดียวด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก.....	26
3.4 การตัดแปรพื้นผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานแบบหลายชั้นด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก.....	29
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	34
เอกสารอ้างอิง	35
ประวัติผู้วิจัย	37



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่ 1.1	ระบบโครงผลึกของแคลไซต์ วาเทอไรต์ และอาราโกไนต์ ¹	2
รูปที่ 1.2	ผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	2
รูปที่ 1.3	แคลเซียมคาร์บอเนตทำหน้าที่เป็นสารตัวนำขนส่งยา	3
รูปที่ 1.4	การทำงานของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่บรรจุ DOX ไว้ภายในและตัดแปรพื้นผิวด้วย Aptamers ¹	4
รูปที่ 1.5	การใช้ Carboxymethyl cellulose (CMC) เป็นตัวกลางในการสังเคราะห์ CaCO ₃ และมี doxorubicin อยู่ภายในโมเลกุล ¹¹	5
รูปที่ 1.6	การนำแคลเซียมไอออนมาเป็นสารเชื่อมประสานบนแคลเซียมคาร์บอเนต ทำให้เกิดพันธะไอออนิกกับแคลเซียมไอออน ¹³	6
รูปที่ 1.7	ตัวอย่างกราฟ TGA ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปกับอุณหภูมิหน่วยองศาเซลเซียส ¹⁹	7
รูปที่ 1.8	การกระจายของประจุรอบอนุภาคที่มีประจุลบ ²⁰	8
รูปที่ 1.9	หลักการการทำงานของ TEM ²¹	8
รูปที่ 2.1	การปรับสภาพผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานเพียงชั้นเดียว	12
รูปที่ 2.2	การปรับสภาพผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานหลายชั้น	13
รูปที่ 2.3	การตัดแปรผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานเพียงชั้นเดียวด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก	14
รูปที่ 2.4	การตัดแปรผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานหลายชั้นด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก	15
รูปที่ 3.1	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียวปริมาณ 1:1 และ 1:4 โดยโมล	17
รูปที่ 3.2	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต	18
รูปที่ 3.3	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตจากบริษัท SHIRAISHI และ IMERYS	19
รูปที่ 3.4	อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นจากบริษัท IMERYS ในน้ำ	20

รูปที่ 3.5	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์แบบขั้นเดียวปริมาณ 1:1, 1:2, 1:4, 1:10 และ 1:20 โดยโมล.....	21
รูปที่ 3.6	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์แบบขั้นเดียวปริมาณ 1:1, 1:2, และ 1:4 โดยโมล	22
รูปที่ 3.7	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์แบบหลายขั้นปริมาณ 1:2 และ 1:4 โดยโมล.....	24
รูปที่ 3.8	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต, อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์แบบขั้นเดียวและหลายขั้น.....	25
รูปที่ 3.9	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเชื่อมประสานและถูกตัดแปรผิวด้วยแอสิตีเตอไฮดรอกไซด์แบบขั้นเดียวปริมาณ 1:1, 2:1, และ 3:1 โดยโมล	26
รูปที่ 3.10	ร้อยละน้ำหนักที่เสียไปที่อัตราส่วนความเข้มข้นของแอสิตีเตอไฮดรอกไซด์/แคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์แบบขั้นเดียว	27
รูปที่ 3.11	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเชื่อมประสานและถูกตัดแปรผิวด้วยแอสิตีเตอไฮดรอกไซด์, โพรพิโอเนตไฮดรอกไซด์ และ โรสเบงกอล.....	28
รูปที่ 3.12	ความสัมพันธ์ระหว่างวิธีของ Volhard และการตัดแปรผิว CaCO_3 ที่มี Ca^{2+} เป็นสารเชื่อมประสานแบบหลายขั้นด้วย Carboxylate ion.....	29
รูปที่ 3.13	ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกตัดแปรผิวด้วยโรสเบงกอล และอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเชื่อมประสานและถูกตัดแปรพื้นผิวด้วยโรสเบงกอลแบบขั้นเดียว และหลายขั้น	30
รูปที่ 3.14	1) CaCO_3 ที่ตัดแปรผิวด้วย Rose Bengal โดยมี Na^+ เคลือบที่ผิวด้วย 2) CaCO_3 เมื่อตัดแปรผิวด้วย Rose Bengal และ Ca^{2+} แบบขั้นเดียว และ 3) CaCO_3 เมื่อตัดแปรผิวด้วย Rose Bengal และ Ca^{2+} แบบหลายขั้น	32

รูปที่ 3.15 อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ตัดแปรผิวหน้าด้วยโรสเบงกอลโดยมีแคลเซียมไอออน
 เป็นสารเชื่อมประสานในอะซีโตน..... 33



ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1 แสดงร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของสารตัวอย่าง	22
ตารางที่ 3.2 ศักย์ไฟฟ้าในหน่วยมิลลิโวลต์ที่ผิวของสารตัวอย่างที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย	23
ตารางที่ 3.3 แสดงร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของสารตัวอย่าง	24
ตารางที่ 3.4 แสดงร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของสารตัวอย่าง	25
ตารางที่ 3.5 แสดงร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของสารตัวอย่าง	27
ตารางที่ 3.6 แสดงร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของสารตัวอย่าง	28
ตารางที่ 3.7 แสดงร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของสารตัวอย่าง	30
ตารางที่ 3.8 ศักย์ไฟฟ้าในหน่วยมิลลิโวลต์ที่ผิวของสารตัวอย่างที่มีเอทานอลเป็นตัวทำละลาย	31

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

คำย่อ

DOX

=

Doxorubicin

Apt

=

Aptamer

CMC

=

Carboxymethyl cellulose

TGA

=

Thermogravimetric Analysis

TEM

=

Transmission electron microscopy

DI

=

Deionized

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

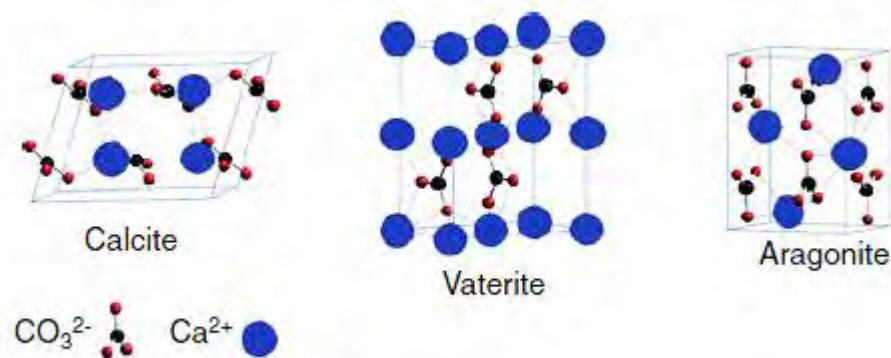
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแร่ธาตุที่สำคัญที่สุดชนิดหนึ่งในสิ่งมีชีวิต และยังนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะการใช้เป็นสารเชื่อมแน่นใน ยาง หมึกพิมพ์ สี กระจก พลาสติก และอาหาร เป็นต้น แคลเซียมคาร์บอเนตมีอัญรูปผลึก 3 แบบ ได้แก่

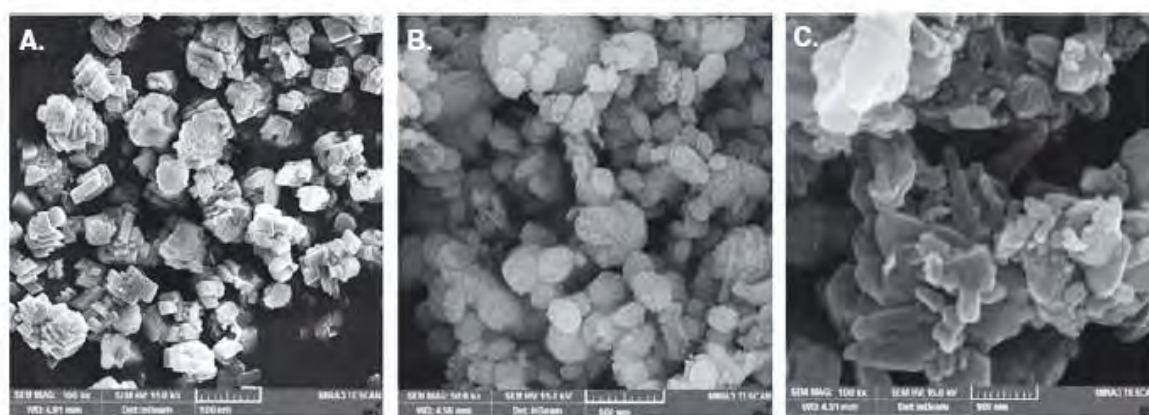
แคลไซต์ (Calcite) อัญรูปเป็น rhomboidal เป็นผลึกที่เสถียรที่สุดในธรรมชาติ จึงพบในหินทั่วไป ส่วนอาราโกไนต์และวาเทอไรต์เป็น metastable แคลไซต์มีระบบผลึกเป็น trigonal-rhombohedral

วาเทอไรต์ (Vaterite) อัญรูปเป็น spherical เป็นผลึกที่เสถียรน้อยที่สุด เมื่อสัมผัสกับน้ำ จะละลายอย่างช้า ๆ แล้วเปลี่ยนอัญรูปใหม่เป็นแคลไซต์ในที่สุด วาเทอไรต์มีระบบผลึกเป็น hexagonal พบในน้ำแร่, เนื้อเยื่อในร่างกาย และนิวในกระเพาะปัสสาวะ

อาราโกไนต์ (Aragonite) อัญรูปเป็น needle-like มีระบบผลึกเป็น orthorhombic มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็ม ซึ่งเวลาผลึกอยู่ด้วยกันจะสร้างตัวเสมือน hexagonal เรียกว่า pseudohexagonal ส่วนใหญ่พบในเปลือกหอย และ endoskeleton ของปะการัง^{1,2} โดยอาราโกไนต์จะเริ่มเปลี่ยนเป็นแคลไซต์เมื่อได้รับความร้อนที่ 280-350 และ 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และจะเปลี่ยนสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 380-400 และ 450-470 องศาเซลเซียส ตามลำดับ³



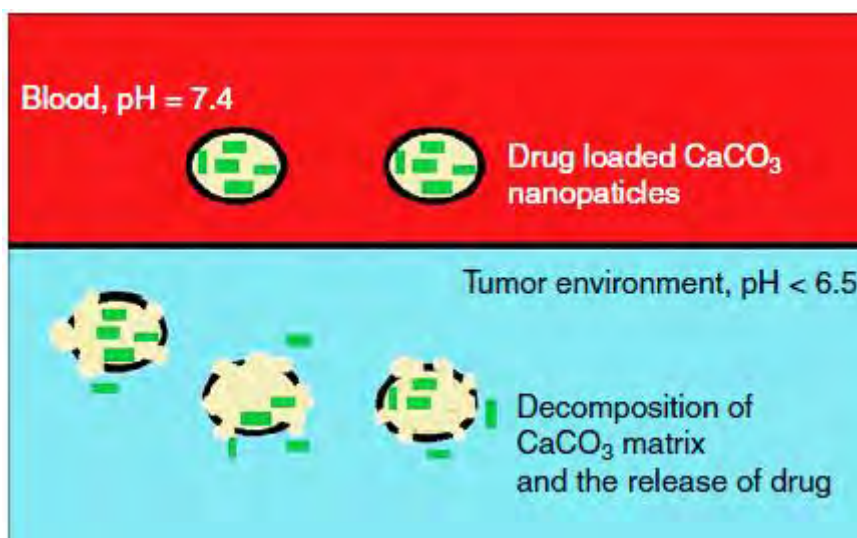
รูปที่ 1.1 ระบบโครงผลึกของแคลไซต์ วาเทอไรต์ และอาราโกไนต์¹



รูปที่ 1.2 ผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (A) rhomboidal ของแคลไซต์ (B) spherical ของวาเทอไรต์ และ (C) needle-like อาราโกไนต์¹

มีหินอยู่ 3 ชนิดที่พบแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบและใช้ในอุตสาหกรรม ได้แก่ Limestone, Chalk และ Dolomite โดยปกติแล้วในอุตสาหกรรมจะใช้แคลเซียมออกไซด์ (Lime) เป็นหลัก ดังนั้นจึงต้องเผาหินซึ่งมีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบที่ 1500 เคลวิน จนเป็นแคลเซียมออกไซด์สมบูรณ์ จากนั้นจึงนำไปใช้ในอุตสาหกรรมโลหะผสม ผสมยางมะตอย นำมาปูนถนน นำมาขัดสีในกระบวนการผลิตกระดาษ และบดให้ละเอียดนำมาลดความเป็นกรดของดินในทางเกษตรกรรม^{4,5} เป็นต้น

ในปัจจุบันแคลเซียมคาร์บอเนตถูกนำมาใช้ในวงการแพทย์อย่างกว้างขวางมากขึ้น เนื่องจากสามารถหาซื้อได้ง่าย ในราคาถูก ไม่เป็นอันตราย เข้ากันได้กับเซลล์ของสิ่งมีชีวิต วัตถุประสงค์การเปลี่ยนแปลงสภาพความเป็นกรดเบส และใช้เวลาในการย่อยสลายนาน แคลเซียมคาร์บอเนตจึงถูกนำมาใช้อย่างหลากหลาย เช่น ใช้เป็นสารขนส่งยาต้านมะเร็ง¹ แคลเซียมคาร์บอเนตจึงเป็นอันดับต้น ๆ เพื่อใช้เป็นสารขนส่งยาที่นักวิจัยให้ความสนใจในปัจจุบัน

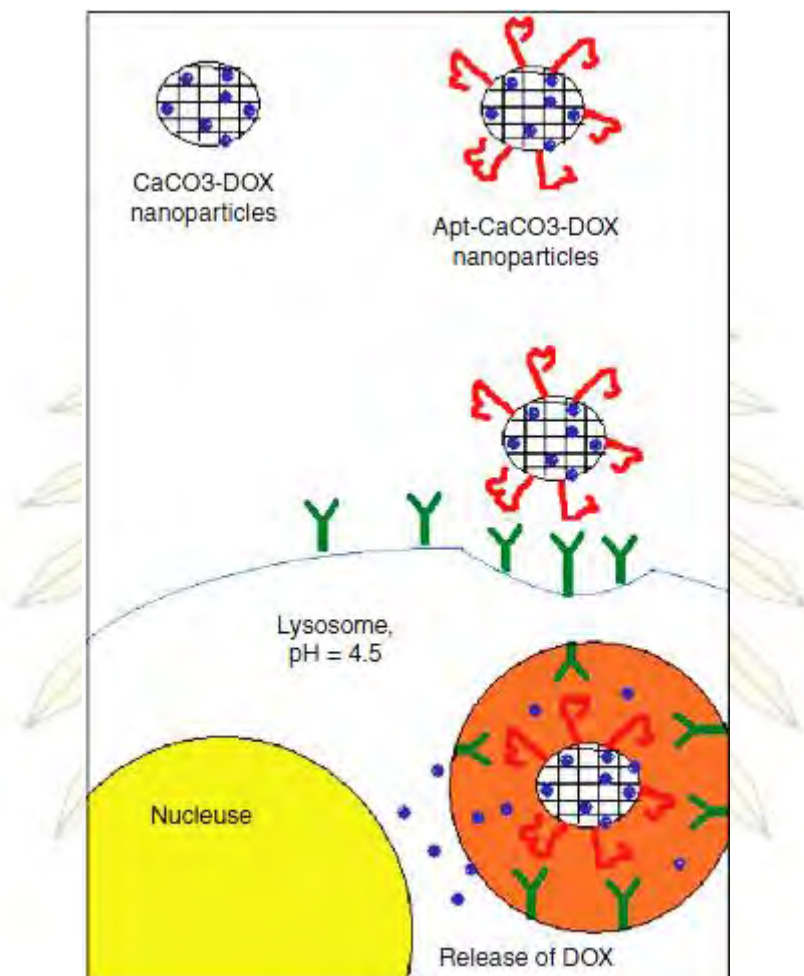


รูปที่ 1.3 แคลเซียมคาร์บอเนตทำหน้าที่เป็นสารตัวนำขนส่งยาโดยสารจะสลายตัวเข้าไปในเลือดที่ pH 7.4 และในเซลล์มะเร็งสารจะสลายตัวอย่างรวดเร็วและปลดปล่อยตัวยาออกมาที่ pH น้อยกว่า 6.5¹

จากรูปที่ 1.3 Shafiu Kamba เตรียมอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่บรรจุตัวยา Doxorubicin (DOX) ซึ่งมีฤทธิ์ต้านเซลล์มะเร็งกระดูกไว้ภายใน โดยที่ pH 7.4 อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตจะรักษาสภาพไว้ แต่เมื่อถูกนำเข้าไปในเซลล์มะเร็งซึ่งเป็นกรด แคลเซียมคาร์บอเนตจะปล่อย DOX ออกมา¹

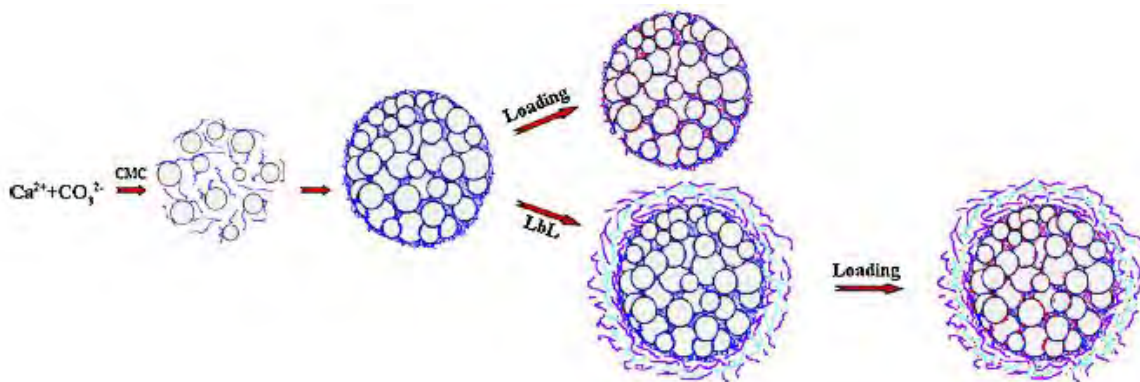
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ขนส่งยานั้นจะมีตัวยากำกับไว้แล้วส่งเข้าไปในเซลล์ต่าง ๆ ผ่านกระบวนการ Endocytosis⁶⁻¹⁰ เมื่อต้องการให้แคลเซียมคาร์บอเนตสามารถนำยาเข้าไปในเซลล์ที่เจาะจงมากขึ้น จึงดัดแปรผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตให้มีความจำเพาะต่อเซลล์บางชนิด นำไปสู่งานวิจัยที่มีการดัดแปรผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตมากมายในลำดับต่อมา^{11,12}



รูปที่ 1.4 การทำงานของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่บรรจุ DOX ไว้ภายในและตัดแปรพื้นผิวด้วย Aptamers¹

จากรูปที่ 1.4 แคลเซียมคาร์บอเนตที่มี Doxorubicin (DOX) อยู่ภายใน ถูกเคลือบด้วยโปรตีน Aptamer ที่ผิว เพื่อเพิ่มความจำเพาะเจาะจงในการเข้าสู่เซลล์ โดย Aptamer จะส่งสัญญาณให้ Lysosome มาเกิด Endocytosis แบบ Receptor-mediated รับ Apt-CaCO₃-DOX เข้ามาภายในเซลล์ เนื่องจาก Lysosome มี pH ระหว่าง 4.5-5.5 เมื่อ pH มีการเปลี่ยนแปลงเป็นสภาวะกรด แคลเซียมคาร์บอเนตจะปลดปล่อยตัวยา DOX ออกมา¹

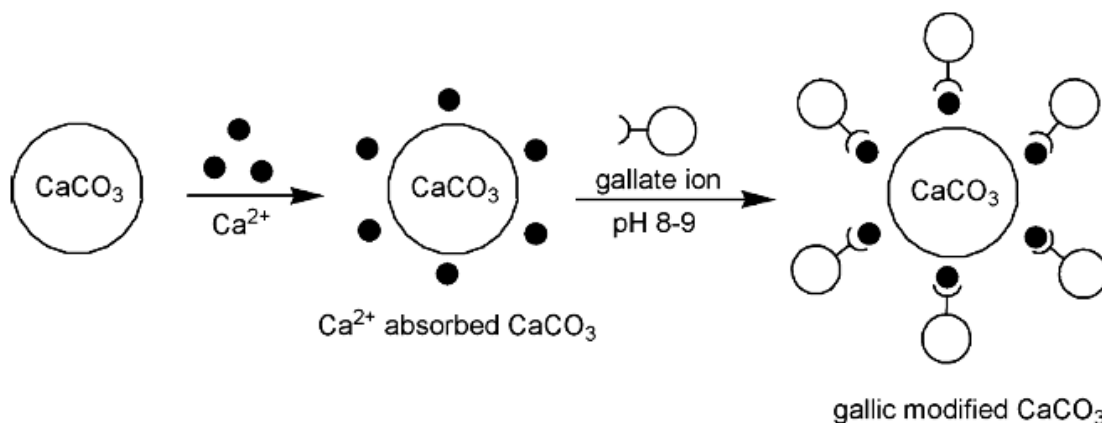


รูปที่ 1.5 การใช้ Carboxymethyl cellulose (CMC) เป็นตัวกลางในการสังเคราะห์ CaCO_3 และมี Doxorubicin (DOX) อยู่ภายในโมเลกุล¹¹

จากรูปที่ 1.5 ผู้วิจัยได้นำ Carboxymethyl cellulose (CMC) ซึ่งเป็นพอลิแซคคาไรด์ประจุลบ ช่วยในการจับตัวยา DOX ซึ่งเป็นประจุบวกอยู่ในแคลเซียมคาร์บอเนตมากขึ้น รวมถึงนำ Chitosan and Alginate มาตัดแปรพื้นผิวบนแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อลดขนาดโพรงของอนุภาคลง เนื่องจากขนาดโพรงที่ลดลง ทำให้อัตราการปลดปล่อยตัวยา DOX ช้าลงในเซลล์มะเร็ง¹¹

งานวิจัยที่ผ่านมามีการเคลือบผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) จนกระทั่งในปี 2011 ได้มีงานวิจัยที่นำกรดแกลลิกมาเคลือบที่ผิวของแคลเซียมคาร์บอเนต เพื่อใช้เป็นสารต้านอนุมูลอิสระและช่วยเสริมความแข็งแรงของยาพารา โดยงานวิจัยนี้ได้ใช้แคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานระหว่างกรดแกลลิกและแคลเซียมคาร์บอเนต¹³





รูปที่ 1.6 การนำแคลเซียมไอออนมาเป็นสารเชื่อมประสานบนแคลเซียมคาร์บอเนต ทำให้เกิดพันธะไอออนิกกับแกลเลทไอออน¹³

จากรูปที่ 1.6 การดัดแปรพื้นผิวแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแกลเลทไอออนโดยปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออน ส่งผลให้การเคลือบของแกลเลทไอออนบนแคลเซียมคาร์บอเนตแข็งแรงและมีปริมาณเพิ่มขึ้น แคลเซียมคาร์บอเนตจะสลายตัวในสภาวะที่เป็นกรด ดังนั้นต้องปรับ pH เป็นเบสที่ 8-9 ก่อน¹³ โดยใช้หลักการเดียวกันกับ Argentometric Titrations แบบ Fajans Method กล่าวคือ Fluorescein ซึ่งเป็นกรดอ่อน จะมีประจุลบเคลือบบนผิวของอนุภาคซิลเวอร์คลอไรด์ในสภาวะเบส เมื่อคลอไรด์ถูกไทเทรตด้วยซิลเวอร์ไอออนไปหมดแล้ว Fluorescein จะเกิดพันธะไอออนิกกับซิลเวอร์ไอออนที่มากเกินไปจนกลายเป็นสีแดง¹⁴ คล้ายกับการที่กรดอินทรีย์ถูกทำให้เป็นเกลือในสภาวะเบส แล้วเกิดพันธะไอออนิกกับแคลเซียมไอออนที่เคลือบบนผิวของแคลเซียมคาร์บอเนต การที่แกลเลทไอออนสามารถจับกับแคลเซียมไอออนได้ ทั้ง ๆ ที่ในสารละลายมีคลอไรด์และ ไฮดรอกไซด์ไอออนปนอยู่ เพราะว่า K_{sp} ของแคลเซียมไอออนกับกรดอินทรีย์ (K_{sp} ของแคลเซียมออกซาเลต = 2.7×10^{-9})¹⁵ น้อยกว่าทั้ง K_{sp} ของแคลเซียมไอออนกับคลอไรด์ไอออน (K_{sp} แคลเซียมคลอไรด์ = 1,210) และ K_{sp} ของแคลเซียมไอออนกับไฮดรอกไซด์ไอออน (K_{sp} แคลเซียมไฮดรอกไซด์ = 5.5×10^{-6})¹⁶

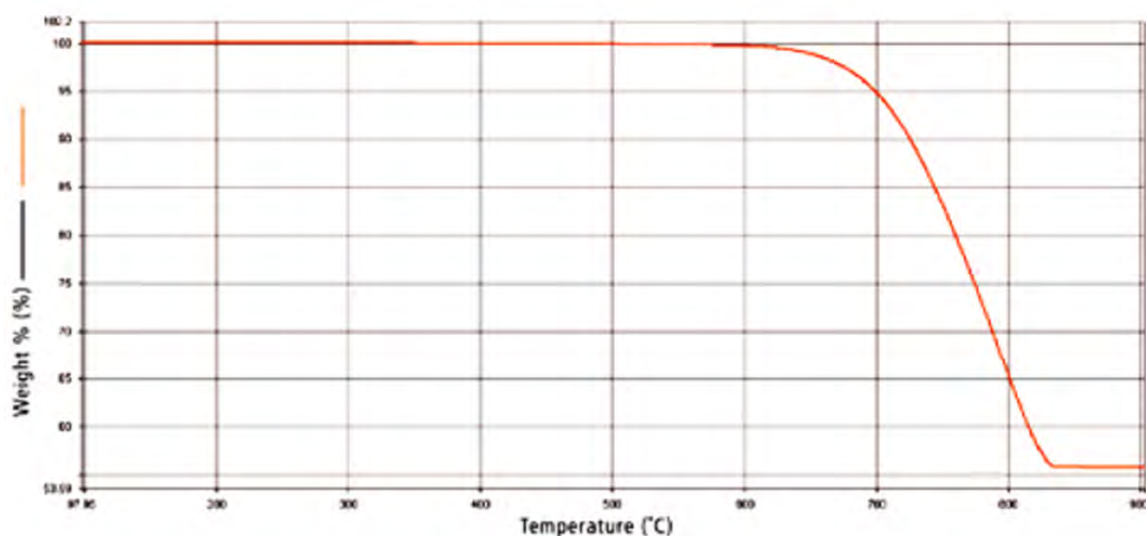
ปกติแล้วงานวิจัยทั่วไปจะสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตเอง^{17,18} ซึ่งบางครั้งขนาดอนุภาคใหญ่เกินไป ทำให้ประสิทธิภาพการจับกับสารอินทรีย์หรือพอลิเมอร์ต่าง ๆ ลดลง การใช้อนุภาคนาโนแทนนั้น นอกจากจะช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายของแคลเซียมคาร์บอเนตในน้ำแล้ว ยังสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับสารที่ต้องการดัดแปร และยังมีแคลเซียมไอออนที่ใช้เป็นสารเชื่อมประสาน จึงสามารถดูดซับสารอินทรีย์ไว้ได้มากขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)

การวิเคราะห์ TGA เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารทั้งทางกายภาพและทางเคมีเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยการให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นคงที่ เพื่อวัดน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งอาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ ได้แก่ การระเหย การระเหิด การดูดซับทางกายภาพ เป็นต้น หรืออาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ได้แก่ การดูดซับทางเคมี การสลายตัวของสาร เป็นต้น¹⁹

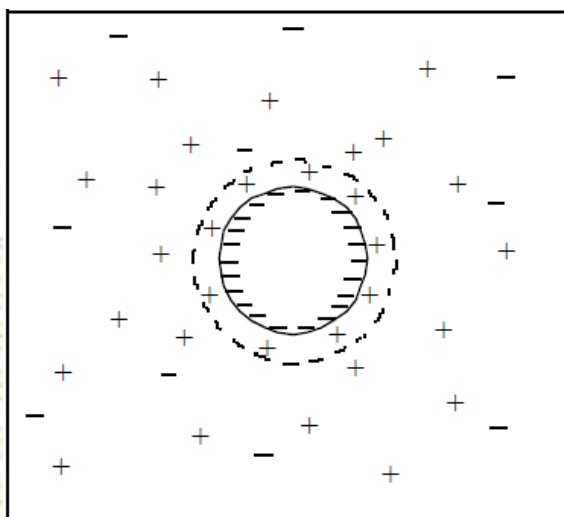


รูปที่ 1.7 ตัวอย่างกราฟ TGA ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปกับอุณหภูมิหน่วยองศาเซลเซียส¹⁹

จากรูปที่ 1.7 แสดงร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ สามารถบอกได้ว่าสารที่วิเคราะห์มีการสลายตัวที่อุณหภูมิและปริมาณเท่าไร สารมีความบริสุทธิ์หรือไม่

1.3.2 Zeta potential

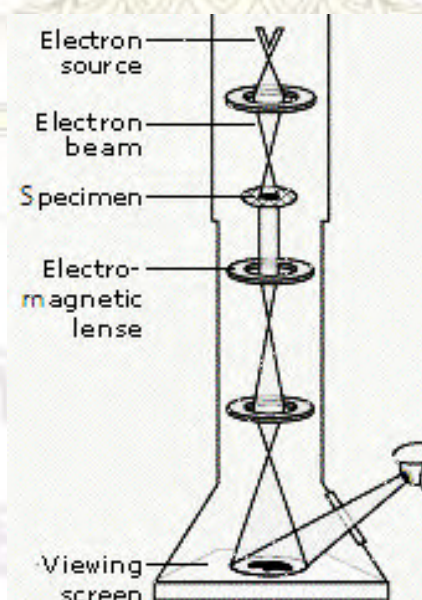
อนุภาคคอลลอยด์ในตัวทำละลายจะมีประจุบริเวณผิวขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะของสารนั้น ๆ อนุภาคส่วนใหญ่มีประจุที่ผิวเป็นลบ เว้นเสียแต่มีการดัดแปรพื้นผิว อนุภาคอาจมีประจุบวกได้ Zeta potential คือ ศักย์ไฟฟ้าระหว่างบริเวณพื้นผิวของอนุภาคคอลลอยด์กับไอออนอื่น ๆ ในสารละลาย เมื่อศักย์ไฟฟ้าสูง (ทั้งบวกและลบ) อนุภาคคอลลอยด์นั้นยังมีเสถียรภาพสูงไปด้วย เพราะจะทำให้อนุภาคเหล่านั้นอยู่แยกเป็นอนุภาคเดี่ยว ๆ ในสารละลายได้ดี ไม่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่²⁰



รูปที่ 1.8 การกระจายของประจุรอบอนุภาคที่มีประจุลบ²⁰

1.3.3 Transmission electron microscopy (TEM)

TEM ทำงานในลักษณะเดียวกับ Light microscope แต่ต่างกันตรงที่ TEM ยิงลำอิเล็กตรอนซึ่งไม่มีข้อจำกัดเรื่องความยาวคลื่น เพราะอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นน้อยกว่า ทำให้สามารถวิเคราะห์วัตถุเล็กกว่า Light microscope 1,000 เท่า TEM ทำงานโดยยิงลำอิเล็กตรอนทะลุสารตัวอย่าง อิเล็กตรอนบางส่วนจะกระเจิงออกไป ส่วนที่ไม่กระเจิงจะทำให้เกิดภาพวัตถุนจอร์รับภาพฟลูออเรสเซนต์ ให้ลักษณะภาพเป็นเงา ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของสารตัวอย่าง ใช้ตรวจสอบขนาดวัตถุที่มีขนาดเล็กกว่า 0.1 นาโนเมตรได้²¹



รูปที่ 1.9 หลักการทำงานของ TEM²¹

1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้จะหาปริมาณการดูดซับของกรดอินทรีย์บนผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานแบบชั้นเดียวและหลายชั้น และหาความสัมพันธ์ของกรดต่างชนิดกัน จะมีผลต่อการดูดซับกรดอินทรีย์บนผิวหรือไม่ อย่างไร

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

ได้อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรผิวด้วยกรดอินทรีย์ที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสาน ซึ่งจะเพิ่มปริมาณกรดอินทรีย์บนผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตได้มากขึ้นกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ เนื่องจากเกิดการดูดซับทางเคมีของกรดอินทรีย์และแคลเซียมไอออน งานวิจัยนี้จะเป็นแนวทางให้งานวิจัยอื่นนำอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวแล้วไปประยุกต์และพัฒนาประสิทธิภาพ เช่น สารนำส่งยา และตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อไป

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2


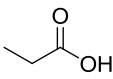
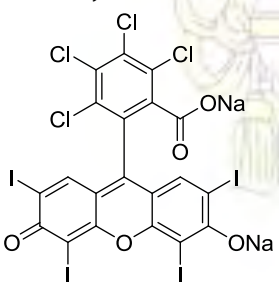
การทดลอง

2.1 วิธีการทดลองทั่วไป

2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง Mettler Toledo รุ่น MS204S
- ไมโครปิเปต Eppendorf Research plus ขนาด 20-200 ไมโครลิตร
- เครื่องกวนแม่เหล็ก IKA รุ่น C-MAG HS7
- เซนตริฟิวจ์ Hettich ZENTRIFUGEN รุ่น D-78532 Tuttlingen
- ตู้อบ Memmert
- โซนิเคเตอร์ Elma รุ่น Elmasonic S 60 H
- เครื่องวิเคราะห์ TGA PerkinElmer รุ่น Pyris 1 TGA
- เครื่องวิเคราะห์ Zetapotential Malvern
- เครื่อง TEM Jeol รุ่น JEM1400plus

2.1.2 สารเคมี

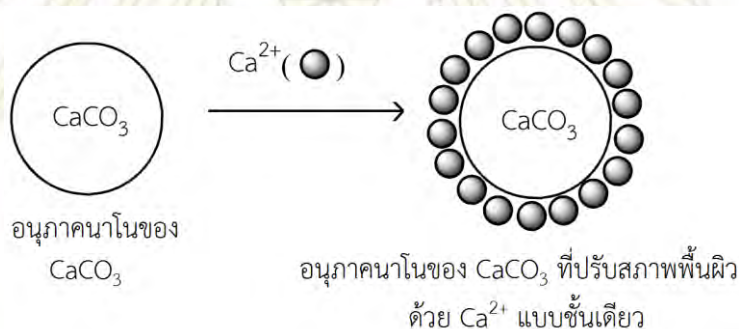
ชื่อและโครงสร้างสารเคมี	ข้อมูลสารเคมี
แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO ₃) For synthesis, SHIRAIISHI & IMERYS	น้ำหนักโมเลกุล : 100.09 ความหนาแน่น : 2.93 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ 25 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาค : 80-140 นาโนเมตร ¹⁸
แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl ₂) For analysis, M&B	น้ำหนักโมเลกุล : 110.98
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) For analysis, EMSURE	น้ำหนักโมเลกุล : 40.00
กรดแอสติก (CH ₃ COOH) For analysis, EMSURE 	น้ำหนักโมเลกุล : 60.05 ความหนาแน่น : 1.049 กรัม/มิลลิลิตร ที่ 25 องศาเซลเซียส
กรดโพรพิโอนิก (C ₂ H ₅ COOH) For synthesis, Merck 	น้ำหนักโมเลกุล : 74.08 ความหนาแน่น : 0.98797 กรัม/มิลลิลิตร ที่ 25 องศาเซลเซียส
โรสเบงกอล (C ₂₀ H ₂ Cl ₄ I ₄ Na ₂ O ₅) For analysis, TCI 	น้ำหนักโมเลกุล : 1017.64

2.2 วิธีทำการทดลอง

2.2.1 การปรับสภาพผิวของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนเพียงชั้นเดียว

นำอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต 1.07 กรัม (10.7 มิลลิโมล) ผสมกับแคลเซียมคลอไรด์ 1.16 กรัม (10.5 มิลลิโมล) ใส่ลงในหลอดเซนตริฟิวจ์ เติมน้ำ Deionized 30 มิลลิลิตร เขย่า 1 นาที เซนตริฟิวจ์ด้วยอัตราเร็ว 4,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที และเขย่ากับน้ำ Deionized 30 มิลลิลิตร เพื่อล้างตะกอน ทำซ้ำ 5 ครั้ง แล้วอบที่ 100 องศาเซลเซียส 8 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ จะได้อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนเป็นผงละเอียดสีขาว

เตรียมแคลเซียมคลอไรด์: แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยอัตราส่วน 1:2, 1:4, 1:10 และ 1:20 โดยโมลด้วยปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นเท่ากัน

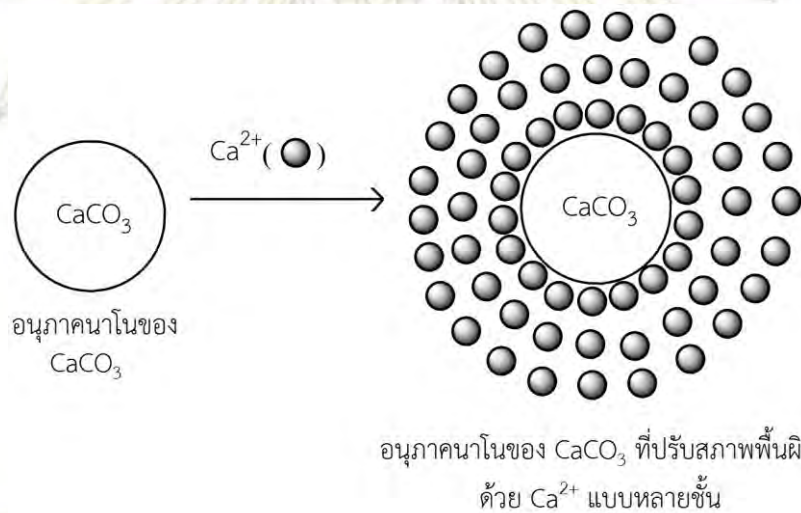


รูปที่ 2.1 การปรับสภาพผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานเพียงชั้นเดียว

2.2.2 การปรับสภาพผิวของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนหลายชั้น

นำอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต 0.66 กรัม (6.6 มิลลิโมล) ผสมกับแคลเซียมคลอไรด์ 0.55 กรัม (5.0 มิลลิโมล) ใส่ลงในหลอดเซนตริฟิวจ์ เติมน้ำ Deionized 30 มิลลิลิตร เขย่า 1 นาที เซนตริฟิวจ์ ด้วยอัตราเร็ว 4,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที แล้วอบที่ 100 องศาเซลเซียส 8 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ จะได้อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนเป็นผงละเอียดสีขาว

เตรียมแคลเซียมคลอไรด์:แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยอัตราส่วน 1:4 โดยโมลด้วยปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นเท่ากัน

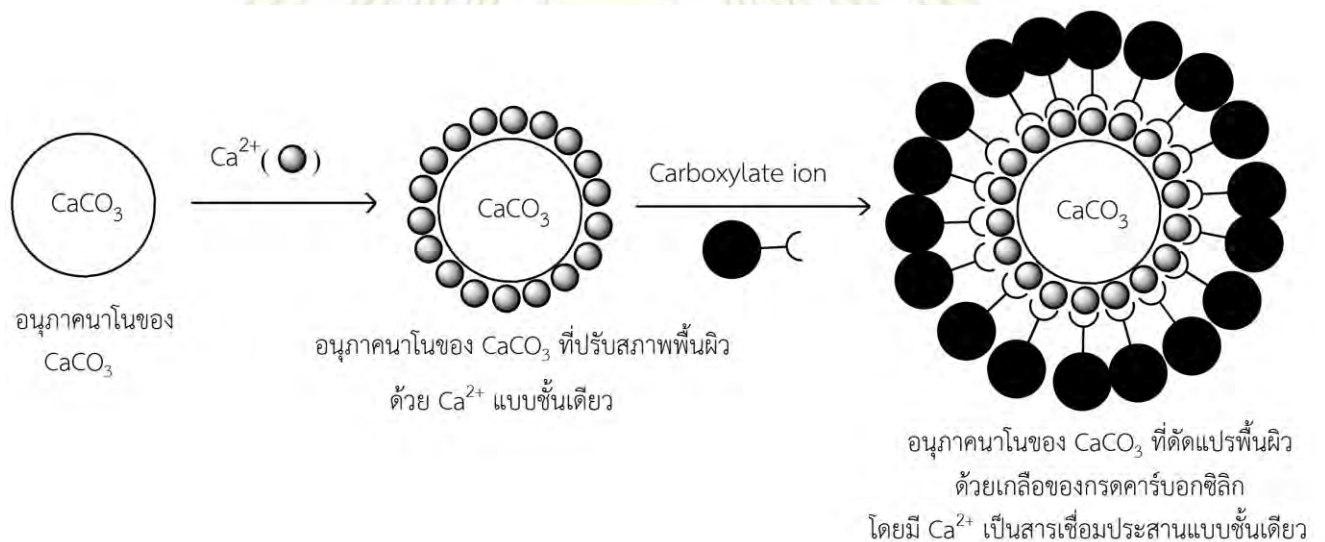


รูปที่ 2.2 การปรับสภาพผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานหลายชั้น

2.2.3 การดัดแปรผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานเพียงชั้นเดียวด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก

นำกรดแอสติคมา 0.06 กรัม (1 มิลลิโมล) ใส่ลงในหลอดเซนตริฟิวจ์ ปรับ pH ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5.0 โมลาร์จนเป็นเบส ปรับปริมาตรด้วยน้ำ Deionized ให้เป็น 30 มิลลิลิตร เติมน้ำแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสาน 0.10 กรัม (1 มิลลิโมล) เขย่า 1 นาที เซนตริฟิวจ์ด้วยอัตราเร็ว 4,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที แล้วอบที่ 100 องศาเซลเซียส 8 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ จะได้อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรแล้วเป็นผงละเอียดสีขาว

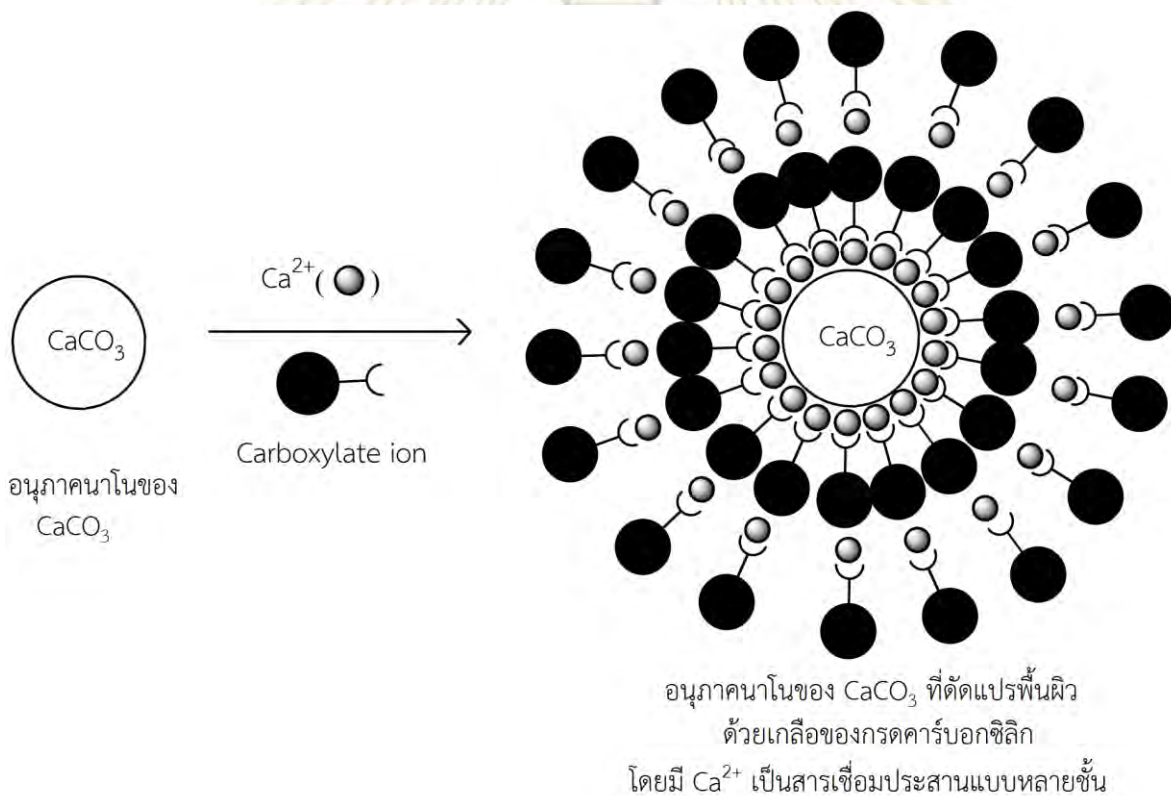
เตรียมอนุภาคที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยกรดแอสติค:แคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วน 2:1 และ 3:1 โดยโมล และเตรียมอนุภาคที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยกรดโพธิโอนิก และโรสเบงกอลด้วยกระบวนการเดียวกัน



รูปที่ 2.3 การดัดแปรผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานเพียงชั้นเดียวด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก

2.2.4 การตัดแปรรูปร่างอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานหลายชั้นด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก

นำโรสเบงกอล 0.01 กรัม (0.01 มิลลิโมล) ผสมแคลเซียมคลอไรด์ 0.11 กรัม (1.0 มิลลิโมล) ลงในขวดรูปชมพู่ ปรับ pH ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5.0 โมลาร์จนเป็นเบส ปรับปริมาตรด้วยน้ำ Deionized ให้เป็น 30 มิลลิลิตร คนสารละลายด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็ก เติมอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต 0.10 กรัม (1 มิลลิโมล) คนของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำสารผสมที่ได้มาเซนตริฟิวจ์ด้วยอัตราเร็ว 4,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที ล้างด้วยน้ำ Deionized จนสารละลายใสไม่มีสี แล้วอบที่ 100 องศาเซลเซียส 8 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ จะได้อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ตัดแปรรูปร่างแล้วเป็นผงละเอียดสีชมพู



รูปที่ 2.4 การตัดแปรรูปร่างอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานหลายชั้นด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก

2.3 วิธีการระบุเอกลักษณ์

2.3.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)

นำสารที่ต้องการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ไปอบให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นำของแข็งที่ได้ประมาณ 3-5 มิลลิกรัม วิเคราะห์โดยการให้ความร้อนด้วยอัตรา 20-25 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึง 850 องศาเซลเซียส

2.3.2 Zeta potential

เตรียมสารที่ต้องการทดสอบ 1 มิลลิกรัม ผสมกับตัวทำละลาย เช่น น้ำหรือเอทานอล 10 มิลลิลิตร ในขวดสีชาขนาดเล็ก จากนั้นทำให้กระจายตัวด้วยการโซนิเคตที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส 15 นาที แล้วนำอนุภาคที่กระจายอยู่ในตัวทำละลายไปวัดค่า Zeta potential

2.3.3 Transmission electron microscopy (TEM)

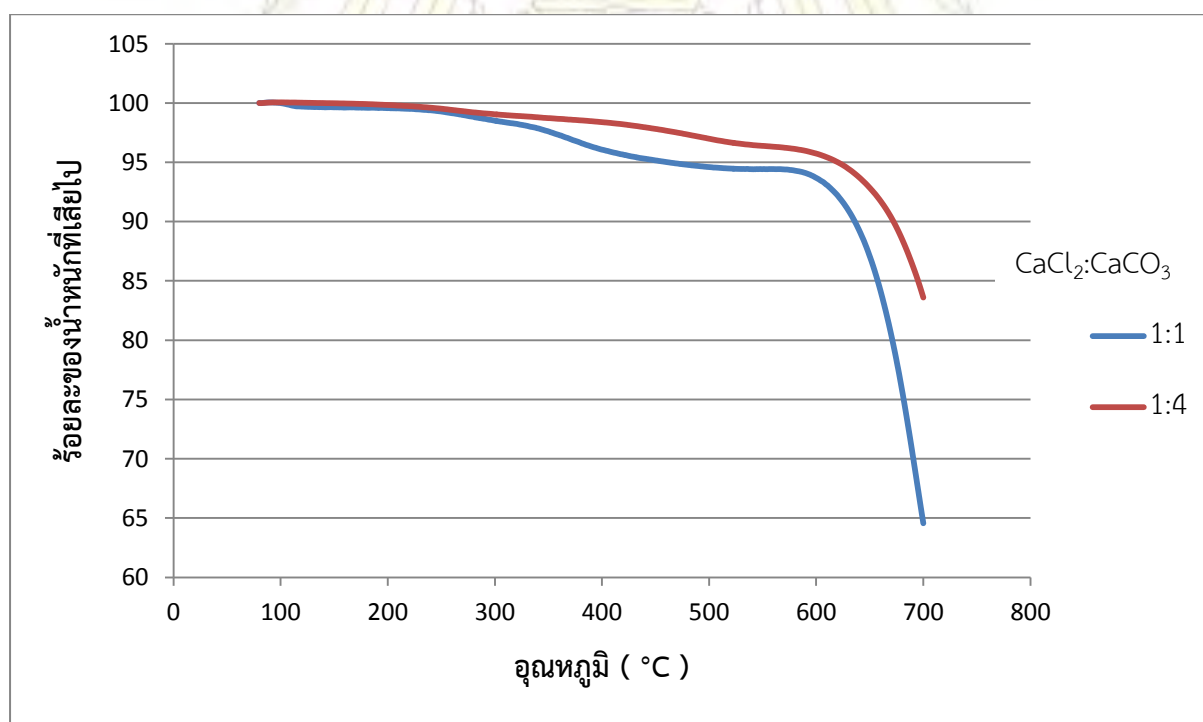
เตรียมสารที่ต้องการทดสอบ 1 มิลลิกรัม ผสมกับตัวทำละลาย เช่น น้ำ, เอทานอล หรือแอซีโตน 10 มิลลิลิตร ในขวดสีชาขนาดเล็ก จากนั้นทำให้กระจายตัวด้วยการโซนิเคตที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส 15 นาที หยดสารละลาย 5 ไมโครลิตรลงบนกริดที่เคลือบด้วยทองแดง จนเต็ม ทั้งไว้จนแห้ง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การปรับสภาพผิวของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียว

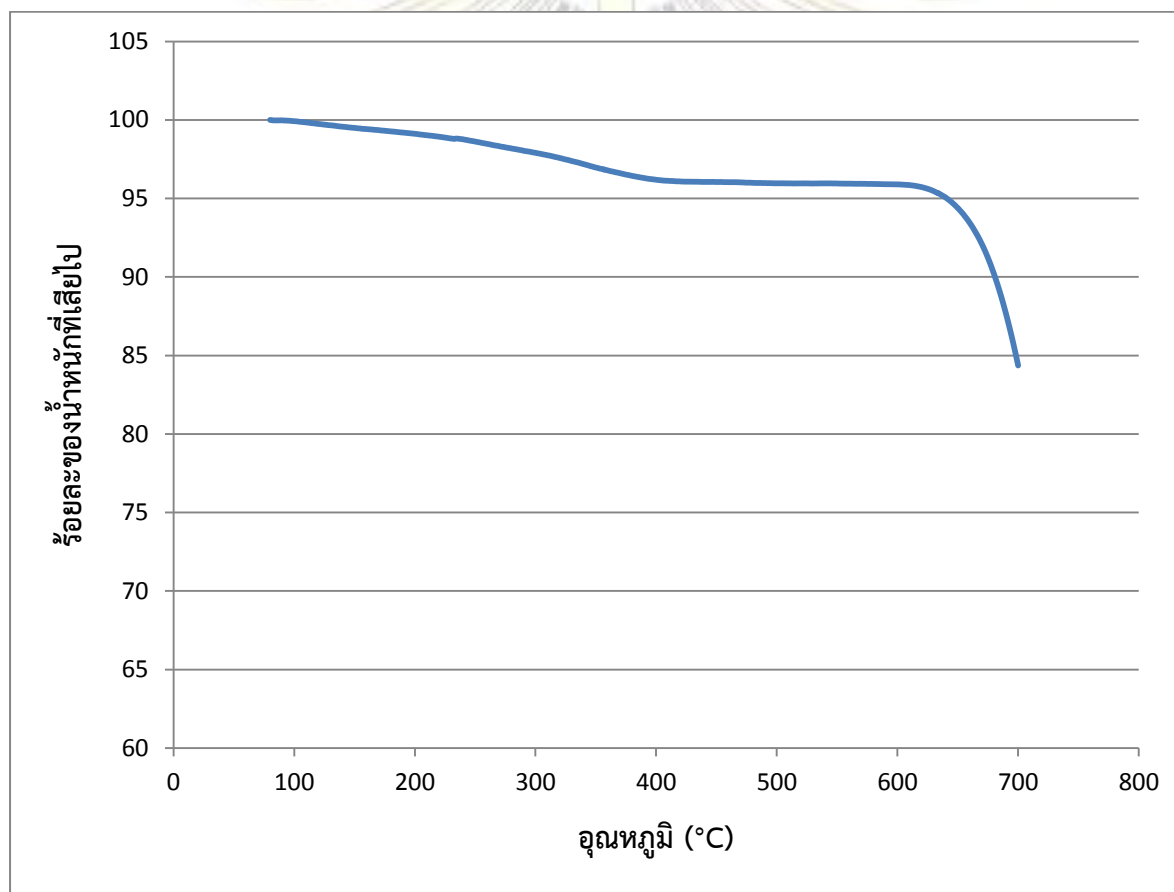
จากการทดลองที่ 2.2.1 นำแคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยแคลเซียมไอออนปริมาณ 1:1 และ 1:4 โดยโมลเมื่อเทียบกับอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต มาทดสอบ TGA ได้ผลดังนี้



รูปที่ 3.1 ร้อยละของน้ำหนักที่สูญเสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียวปริมาณ 1:1 และ 1:4 โดยโมล

ปกติแคลเซียมคาร์บอเนตสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 650-800 องศาเซลเซียส แต่จากผล TGA พบว่าการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตมี 2 ช่วง คือ 200-500 และ 650-800 องศาเซลเซียส จากการศึกษาที่ผ่าน

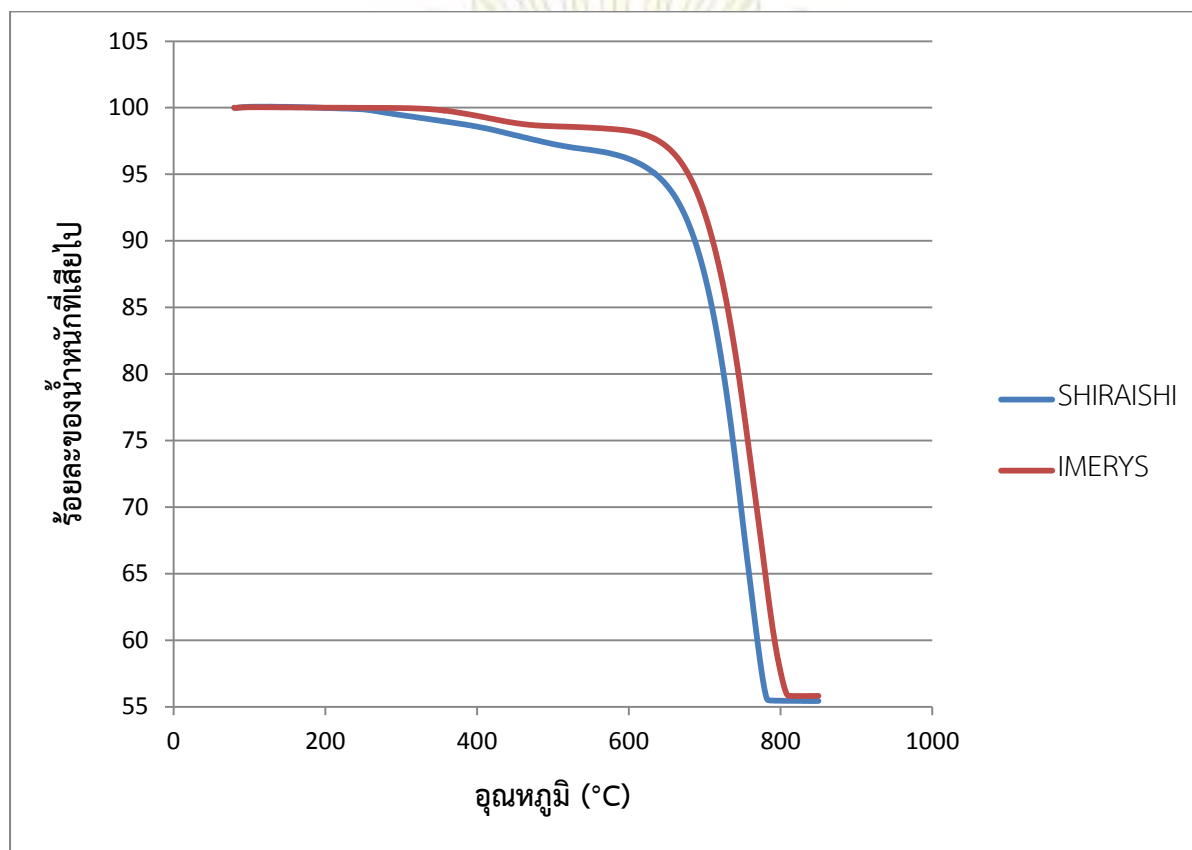
มาพบว่า แคลเซียมคาร์บอเนตเปลี่ยนโครงสร้างจากออร่าโกไนต์เป็นแคลไซต์บางส่วนที่อุณหภูมิ 280-350 และ 400 องศาเซลเซียสตามลำดับ และเปลี่ยนแปลงโดยสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 380-400 และ 450-470 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การเปลี่ยนโครงสร้างนี้ทำให้โมเลกุลน้ำบางส่วนหลุดออกไป³ แต่ในกรณีนี้พบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเกิดก่อนที่ช่วง 200 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิของการสลายตัวของสารอินทรีย์ อาจสรุปได้ว่า แคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นอาจจะไม่บริสุทธิ์ จึงตรวจสอบแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นด้วย TGA จะได้กราฟดังแสดง



รูปที่ 3.2 ร้อยละของน้ำหนักที่สูญเสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต

จาก TGA ของแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นดังรูปที่ 3.2 พบว่ามีช่วงการสลายสองช่วงคือ 80-400 องศาเซลเซียส และ 600-800 องศาเซลเซียส โดยช่วงแรกเป็นการสลายตัวของน้ำและสารอินทรีย์เคลือบอยู่บนผิวของผลึกแคลเซียมคาร์บอเนต แสดงว่าแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นมีสารอินทรีย์เคลือบที่ผิวหน้า เพราะในอุตสาหกรรมการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต นิยมใช้สารอินทรีย์เคลือบผิวหน้าไว้เพื่อป้องกันการดูดความชื้น จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นเป็นชนิดที่ไม่มีสารเคลือบผิว

หลังจากนั้นจึงได้ตรวจสอบอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตใหม่จากบริษัท SHIRAISHI และ IMERYS ด้วย TGA ได้ผลดังแสดงต่อไปนี้



รูปที่ 3.3 ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตจาก บริษัท SHIRAISHI และ IMERYS

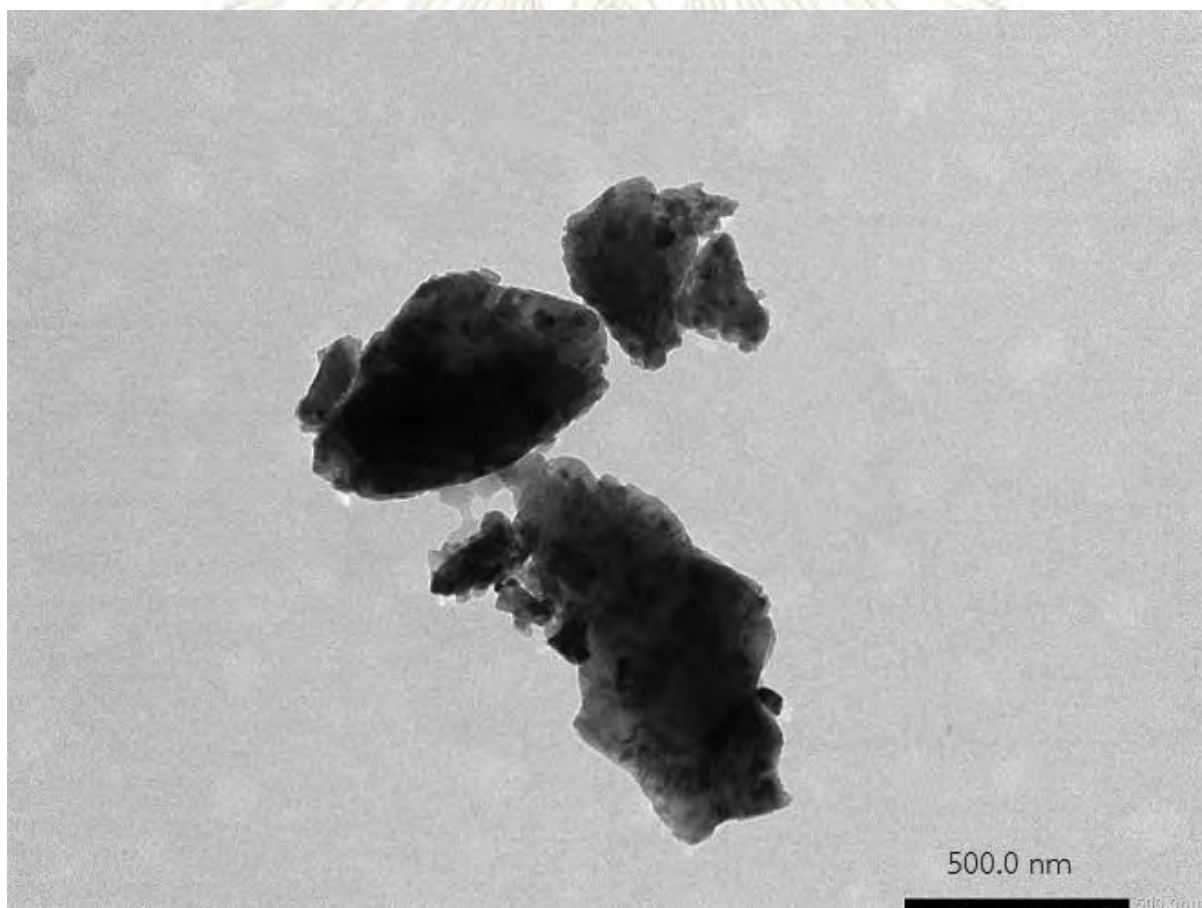
จากการเปรียบเทียบอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตจากทั้งสองบริษัทพบว่า อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตจากบริษัท SHIRAISHI เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 200-600 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงว่าสารอินทรีย์เคลือบบนผิวของอนุภาค ส่วนแคลเซียมคาร์บอเนตจากบริษัท IMERYS จากกราฟ พบการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากออร่าโกไนต์เป็นแคลไซต์ มีการสูญเสียโมเลกุลน้ำออกไป³ ดังนั้นจึงเลือกอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจากบริษัท IMERYS มาใช้ในการทดลองต่อ ๆ ไป

จากรูปที่ 3.3 สามารถคำนวณร้อยละน้ำหนักแคลเซียมคาร์บอเนตที่เสียไปจากบริษัท IMERYS ในช่วงอุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละน้ำหนักที่เสียไป} &= 100.00 - \text{ร้อยละน้ำหนัก CaCO}_3 \text{ ที่เปลี่ยนโครงสร้างผลึกสมบูรณ์}^3 \\
 &= 100.00 - 98.86 \\
 &= 1.14 \text{ โดยมวล}
 \end{aligned}$$

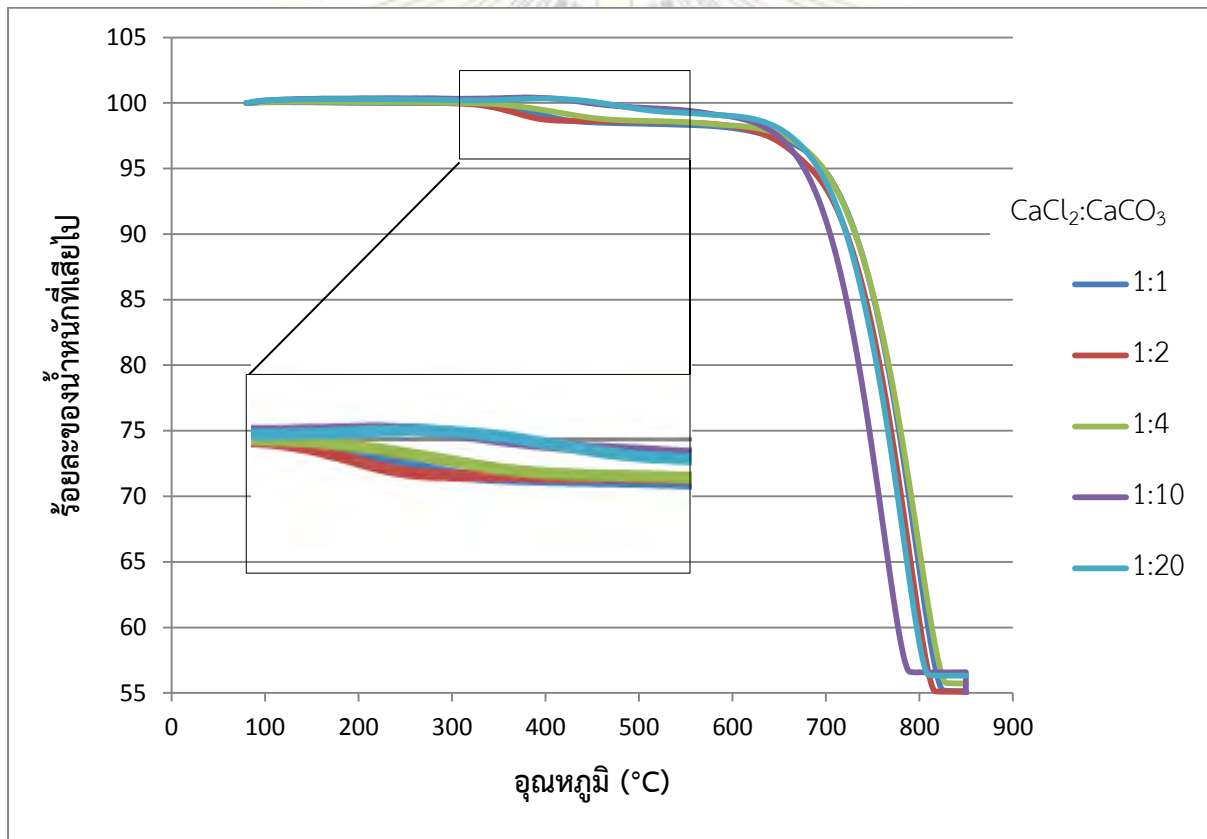
ปกติแคลเซียมคาร์บอเนตเปลี่ยนโครงสร้างจากออร่าโกไนต์เป็นแคลไซต์จะมีร้อยละน้ำหนักที่เสียไปในช่วง 0.1-1.3%³ จากการทดลองข้างต้นแคลเซียมคาร์บอเนตจากบริษัท IMERYS มีร้อยละน้ำหนักที่เสียไปเท่ากับ 1.14% ดังนั้นการทดลองจึงสมเหตุสมผลตามทฤษฎี

เมื่อนำอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นไปวัด TEM ได้ขนาดอนุภาค 542 นาโนเมตร



รูปที่ 3.4 อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นจากบริษัท IMERYS ในน้ำ

เมื่อได้อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เหมาะสมจากบริษัท IMERYS จึงนำแคลเซียมไอออน ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมประสานมาปรับสภาพพื้นผิวอนุภาคดังกล่าว เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้เกาะยึดกับ โมเลกุลของสารอินทรีย์ได้ดีขึ้น โดยทดลองปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ (แคลเซียมไอออน) เพื่อหาปริมาณที่เหมาะสมในการเคลือบอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตเพียงชั้นเดียว โดยใช้ความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนตั้งแต่ 1:1, 1:2, 1:4, 1:10 และ 1:20 โดยโมลเมื่อเทียบกับ แคลเซียมคาร์บอเนต ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 3.5



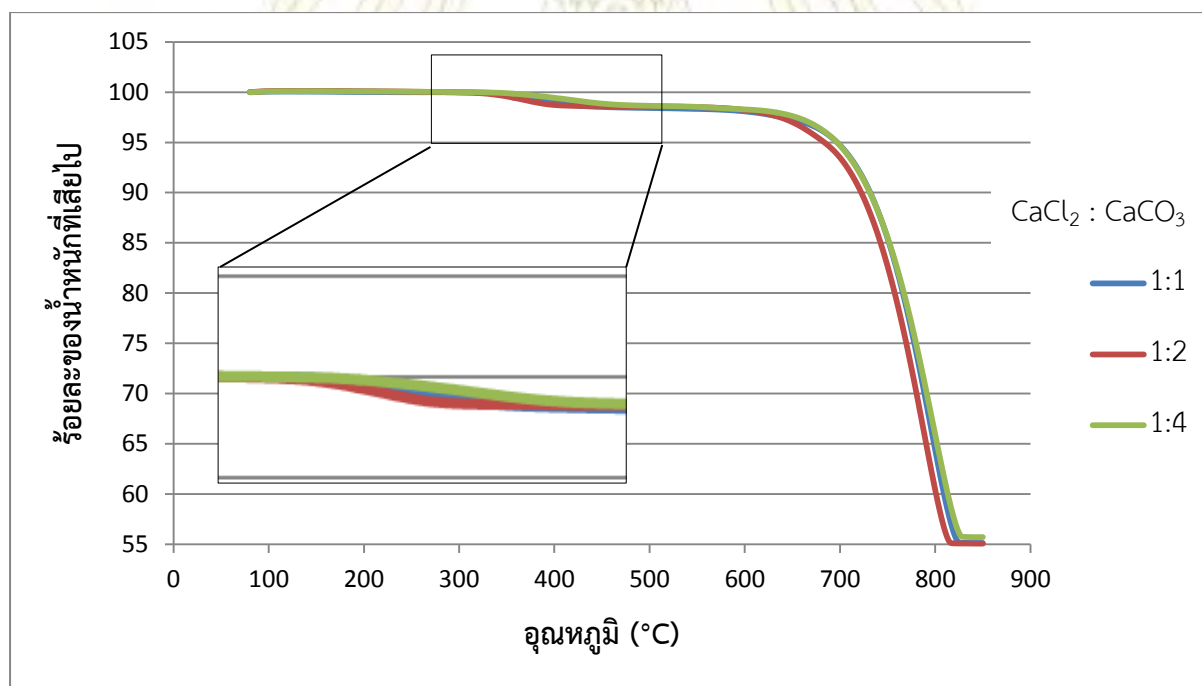
รูปที่ 3.5 ร้อยละของน้ำหนักที่สูญเสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียวปริมาณ 1:1, 1:2, 1:4, 1:10 และ 1:20 โดยโมล

พบว่า TGA ของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นของแคลเซียมไอออน 1:1, 1:2, 1:4, 1:10 และ 1:20 โดยโมลเมื่อเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตไม่ได้แตกต่างกันมาก คำนวณเป็นร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียของสารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส ได้ดังนี้

ตารางที่ 3.1 แสดงร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่าง	ร้อยละโดยน้ำหนัก
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน = 1:1	1.29
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน = 1:2	1.28
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน = 1:4	1.22
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน = 1:10	0.26
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน = 1:20	0.60

จากการคำนวณร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของสารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่าที่ความเข้มข้น 1:1 , 1:2, 1:4, 1:10 และ 1:20 มีปริมาณแคลเซียมไอออนที่ผิวใกล้เคียงกันดังรูปที่ 3.5 ดังนั้นในขั้นต่อไปจึงดัดแปรผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตโดยใช้ความเข้มข้นของแคลเซียมคลอไรด์ (แคลเซียมไอออน) ที่ 1:4 โดยโมล



รูปที่ 3.6 ร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียวปริมาณ 1:1, 1:2, และ 1:4 โดยโมล

จากนั้นนำแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นและแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียวไปวัดค่า Zeta potential ได้ผลดังนี้

ตารางที่ 3.2 ศักย์ไฟฟ้าในหน่วยมิลลิโวลต์ที่ผิวของสารตัวอย่างที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย

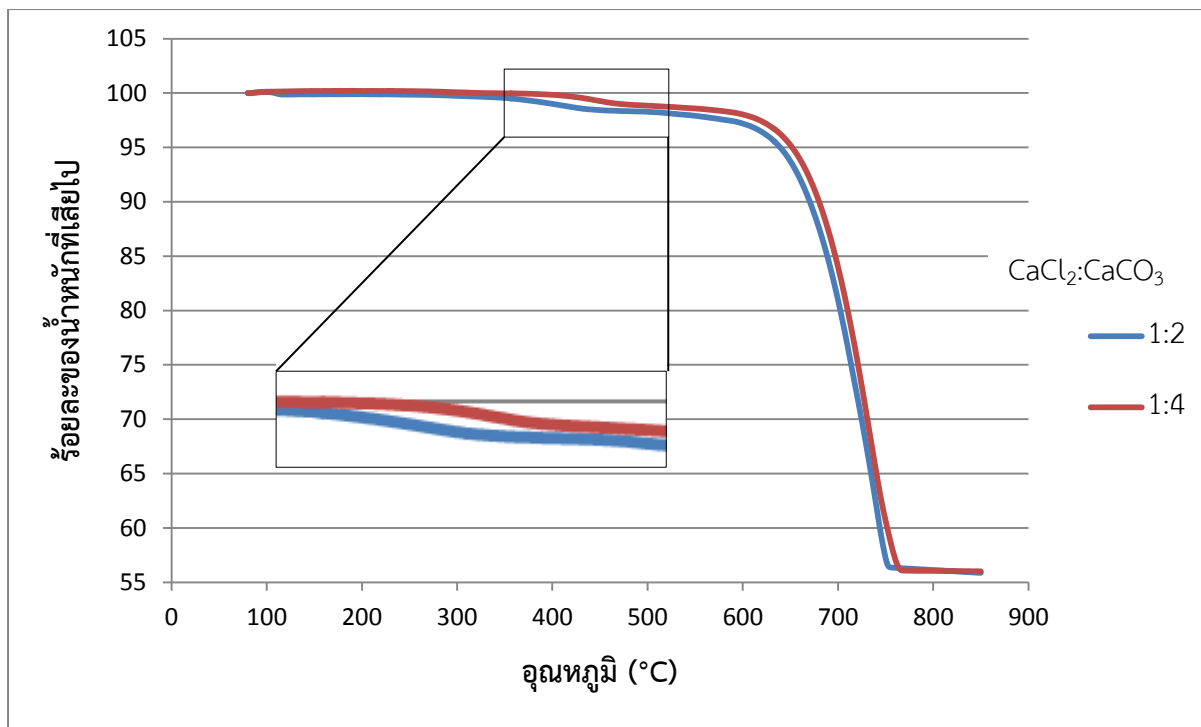
สารตัวอย่าง	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่พื้นผิว (mV)
แคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้น	-28.2
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน	-26.8

จากผลการทดลอง พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นมีประจุเป็นลบ แสดงว่าปกติมีปริมาณไอออนของคาร์บอเนตอยู่ที่ผิวเป็นส่วนใหญ่ เมื่อเตรียมพื้นผิวแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนพบว่า มีประจุเป็นลบน้อยลง แสดงว่าน่าจะมีแคลเซียมไอออนเพิ่มบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตจริง

3.2 การปรับสภาพผิวของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนแบบหลายชั้น

หลังจากทราบปริมาณแคลเซียมคลอไรด์หรือแคลเซียมไอออนที่ต้องใช้เป็นสารเชื่อมประสานบนอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบชั้นเดียวแล้ว ต่อไปจะหาปริมาณแคลเซียมคลอไรด์หรือแคลเซียมไอออนที่สามารถเคลือบบนอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบหลายชั้น โดยไม่ล้างแคลเซียมคลอไรด์ที่เหลือออกในกระบวนการสังเคราะห์ ด้วยสมมติฐานว่าแคลเซียมไอออนที่เหลือในสารละลายจะไปเคลือบบนผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตได้หลายชั้นสลับกับคลอไรด์ไอออน เมื่อใช้ความเข้มข้นของแคลเซียมคลอไรด์เท่ากับ 1:2 และ 1:4 โดยโมลเมื่อเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์ จะได้ผล TGA ดังนี้

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.7 ร้อยละของน้ำหนักที่สูญเสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบหลายชั้นปริมาณ 1:2 และ 1:4 โดยโมล

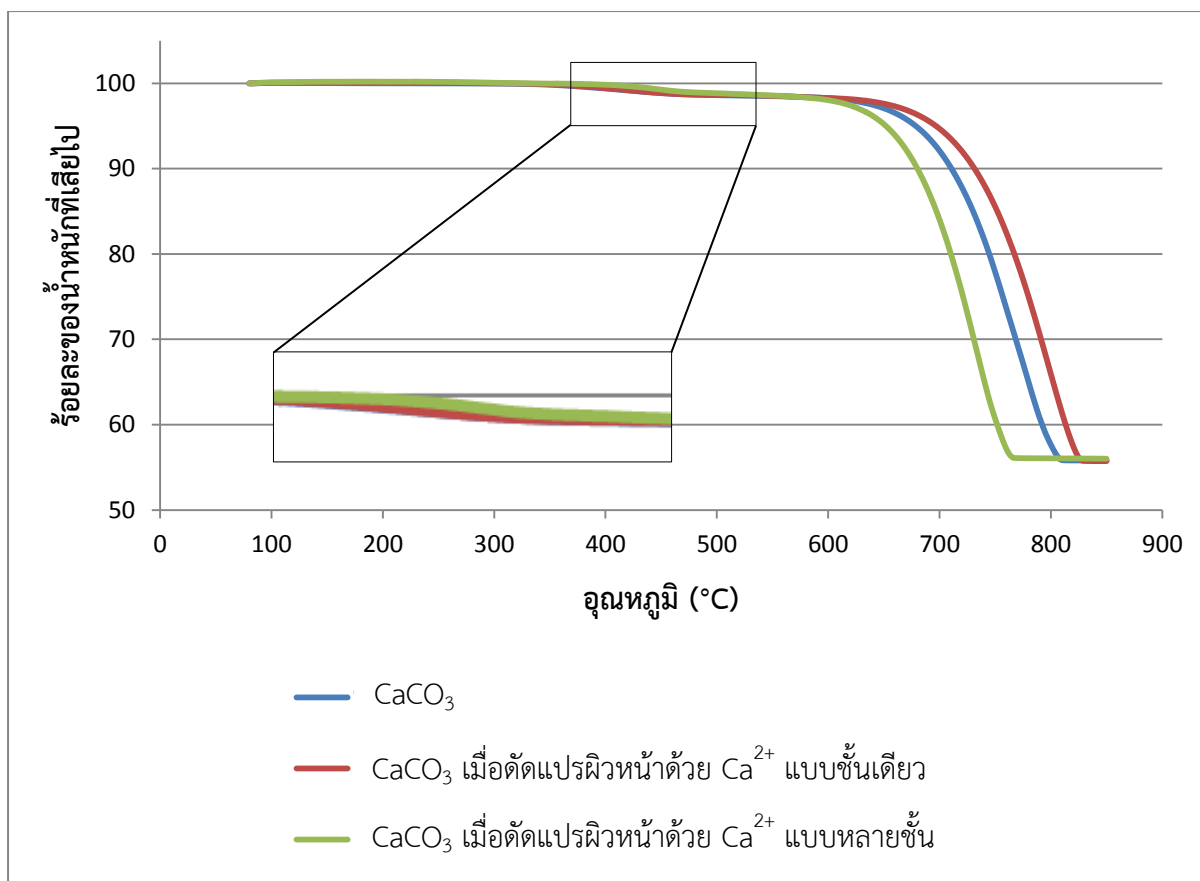
จากรูปที่ 3.7 คำนวณเป็นร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียของสารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส ได้ดังนี้

ตารางที่ 3.3 แสดงร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่าง	ร้อยละโดยน้ำหนัก
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน = 1:2	1.57
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน = 1:4	1.25

จากการคำนวณพบว่าร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียของสารตัวอย่างที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบหลายชั้น ไม่แตกต่างกับร้อยละการสลายตัวของสารตัวอย่างที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียว เมื่อเปรียบเทียบกราฟการสลายตัว สามารถสรุปได้ดังนี้

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.8 ร้อยละของน้ำหนัที่สูญเสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนต, อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียว และหลายชั้น

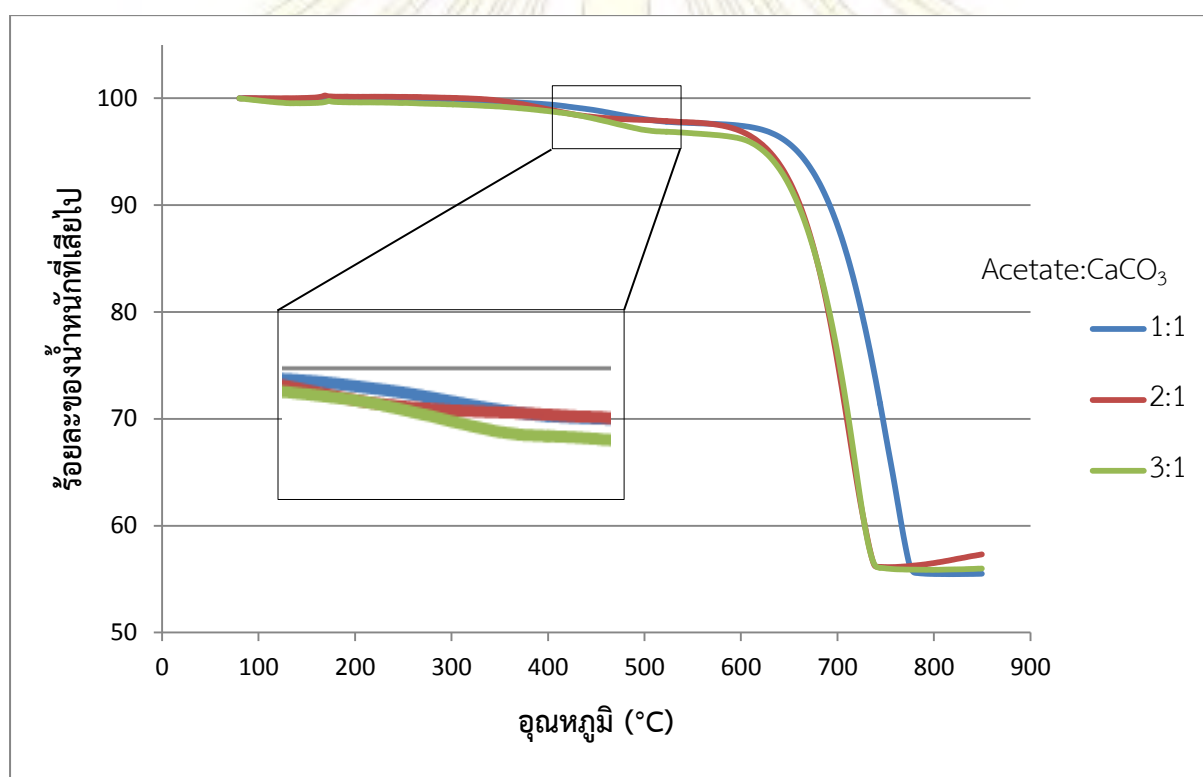
จากกราฟพบว่าร้อยละน้ำหนัที่สูญเสียไปของสารตัวอย่างที่มีแคลเซียมไอออนบนผิวแบบชั้นเดียวและหลายชั้นไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญดังตารางที่ 3.4 เนื่องจาก K_{sp} ของแคลเซียมคลอไรด์สูงมาก จึงสามารถละลายน้ำได้ดี ไม่สามารถจะสร้างชั้นของแคลเซียมและคลอไรด์ไอออนซ้อนตัวขึ้นไปหลาย ๆ ชั้นได้ ตารางที่ 3.4 แสดงร้อยละน้ำหนัที่สูญเสียไปของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่าง	ร้อยละโดยน้ำหนั
แคลเซียมคาร์บอเนต	1.14
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียว	1.22
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบหลายชั้น	1.25

3.3 การตัดแปรผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อม

ประสานแบบชั้นเดียวด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก

เมื่อเตรียมผิวหน้าแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนสำเร็จแล้ว จึงทดลองนำเกลือของกรดคาร์บอกซิลิกมาตัดแปรบนผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสาน เนื่องจาก K_{sp} ของแคลเซียมไอออนกับเกลือของกรดคาร์บอกซิลิกต่ำ¹⁵ ทำให้เกิดพันธะกันอย่างแข็งแรง โดยเริ่มจากแอซีเตตไอออนที่ความเข้มข้น 1:1, 2:1 และ 3:1 โดยโมลเมื่อเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต ได้ผลการทดลองดังนี้



รูปที่ 3.9 ร้อยละของน้ำหนักที่สูญเสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานและถูกตัดแปรผิวด้วยแอซีเตตไอออนแบบชั้นเดียวปริมาณ 1:1, 2:1, และ 3:1 โดยโมล

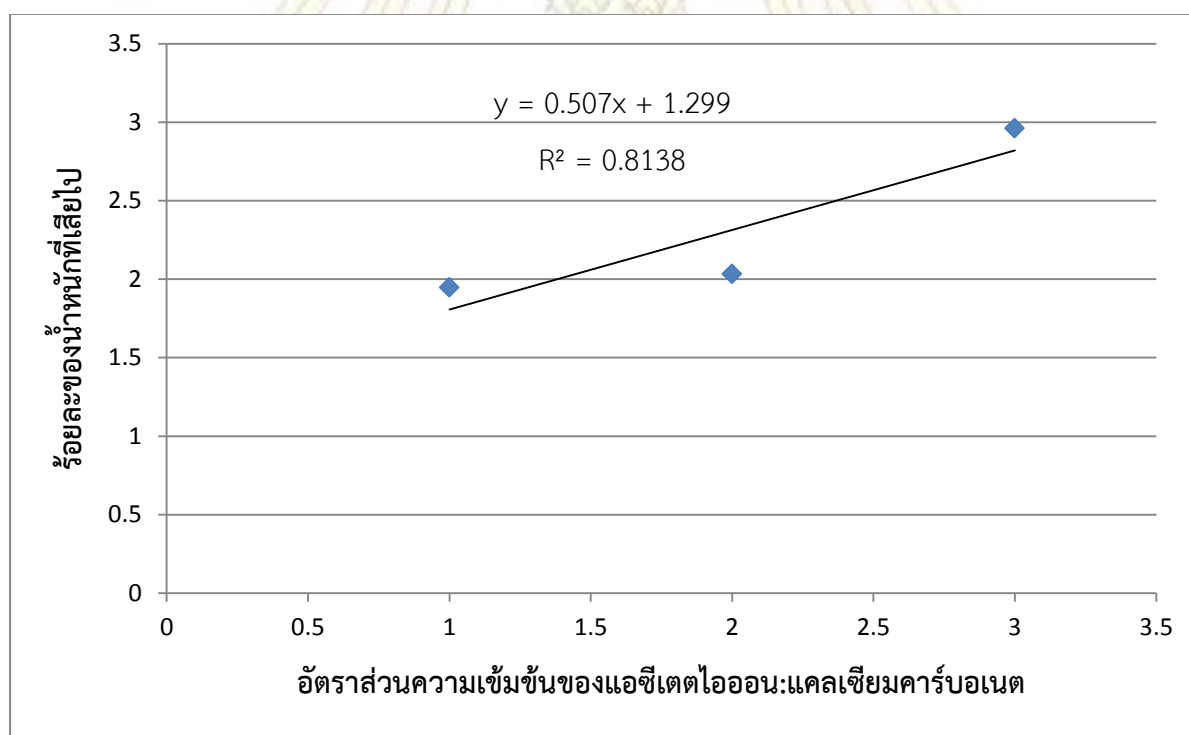
จากรูปที่ 3.9 คำนวณเป็นร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียของสารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 350-550 องศาเซลเซียส ได้ดังนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.5 แสดงร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของสารตัวอย่าง

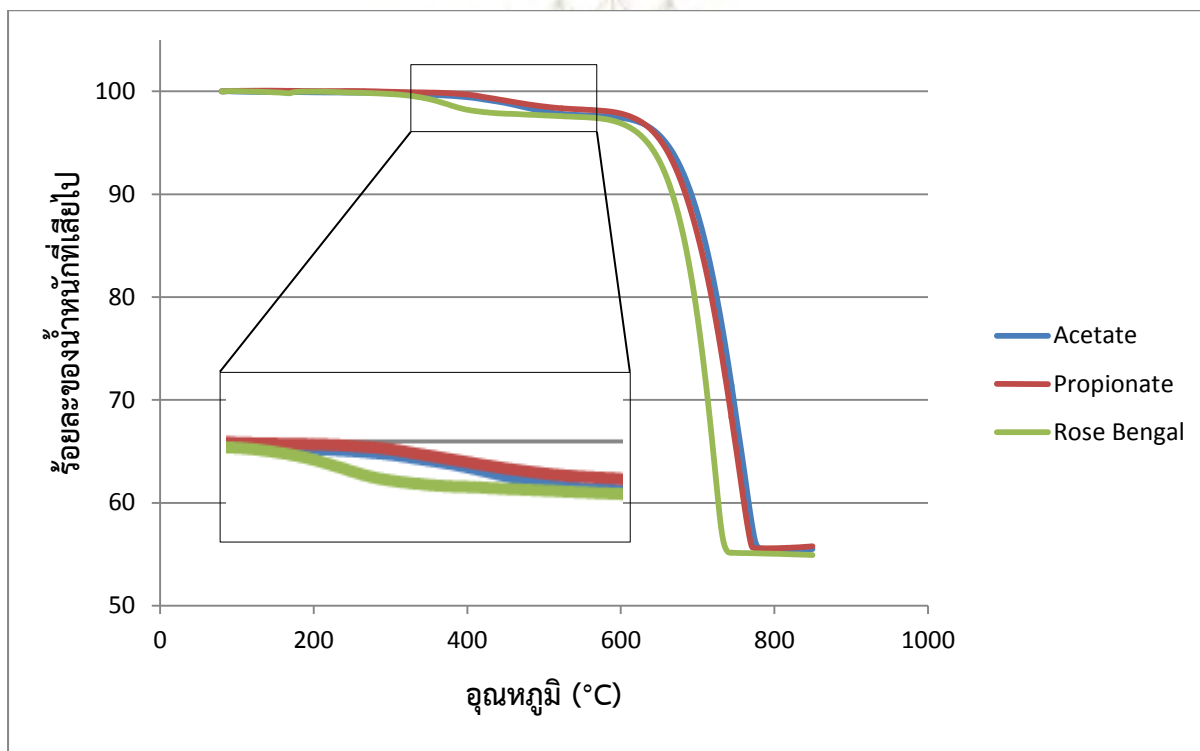
สารตัวอย่าง	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ร้อยละโดยโมล
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน และแอสซีเตตไอออน = 1:1	1.95	3.25
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน และแอสซีเตตไอออน = 2:1	2.03	3.38
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน และแอสซีเตตไอออน = 3:1	2.96	4.93

จากรูปที่ 3.9 และการคำนวณร้อยละน้ำหนักที่เสียไป พบว่ายิ่งเพิ่มความเข้มข้นของแอสซีเตตไอออนมากขึ้นเท่าไร ร้อยละการสลายตัวยิ่งมากขึ้นเท่านั้น แสดงว่าเมื่อเพิ่มปริมาณแอสซีเตตไอออนจะเกิดการเคลือบติดผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตมากขึ้นเป็นไปตามสมการรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ร้อยละน้ำหนักที่เสียไปที่อัตราส่วนความเข้มข้นของแอสซีเตตไอออน:แคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียว

เมื่อทำการทดลองเกลือของกรดอินทรีย์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ได้แก่ โพรพิโอเนตไอออน และโรสเบงกอล ได้ผลการทดลองดังนี้



รูปที่ 3.11 ร้อยละของน้ำหนักที่สูญเสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานและถูกดัดแปรผิวด้วยแอสิตเตไอออน, โพรพิโอเนตไอออน และโรสเบงกอล

จากรูปที่ 3.11 คำนวณเป็นร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียของสารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 350-550 องศาเซลเซียส ได้ดังนี้

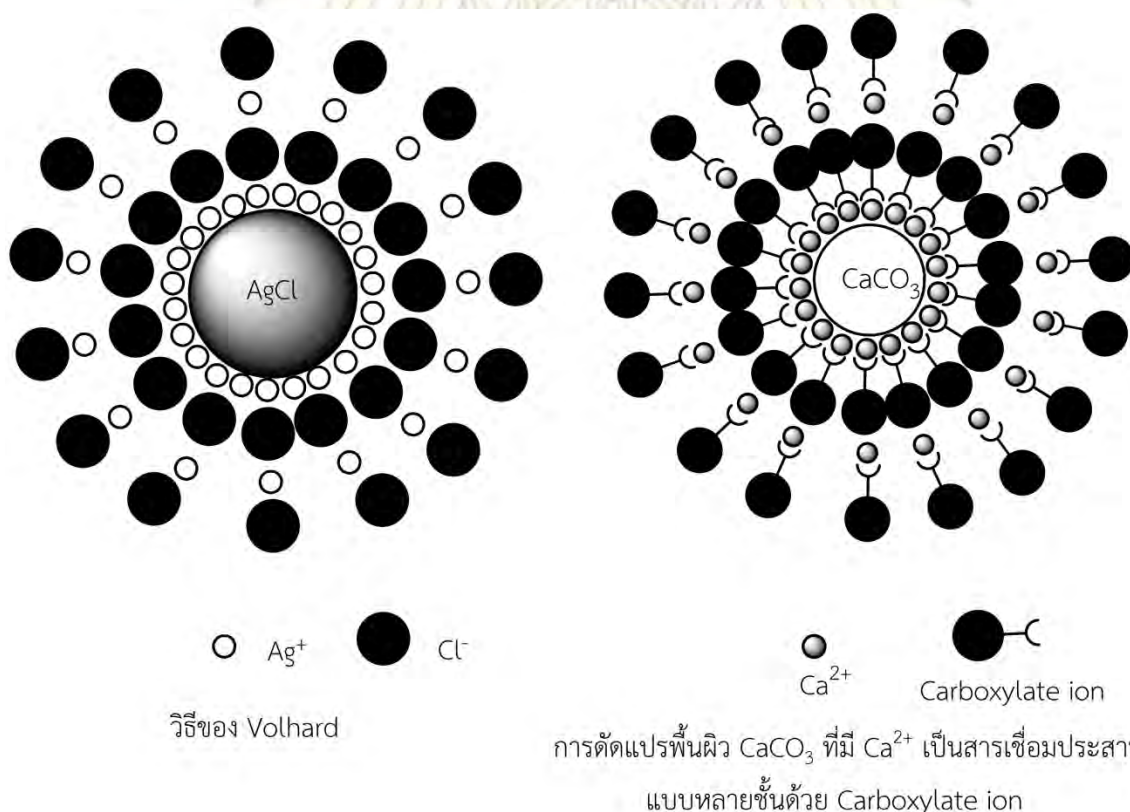
ตารางที่ 3.6 แสดงร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่าง	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ร้อยละโดยโมล
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน และแอสิตเตไอออน	1.95	3.25
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน และโพรพิโอเนตไอออน	1.63	2.20
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออน และโรสเบงกอล	2.18	0.21

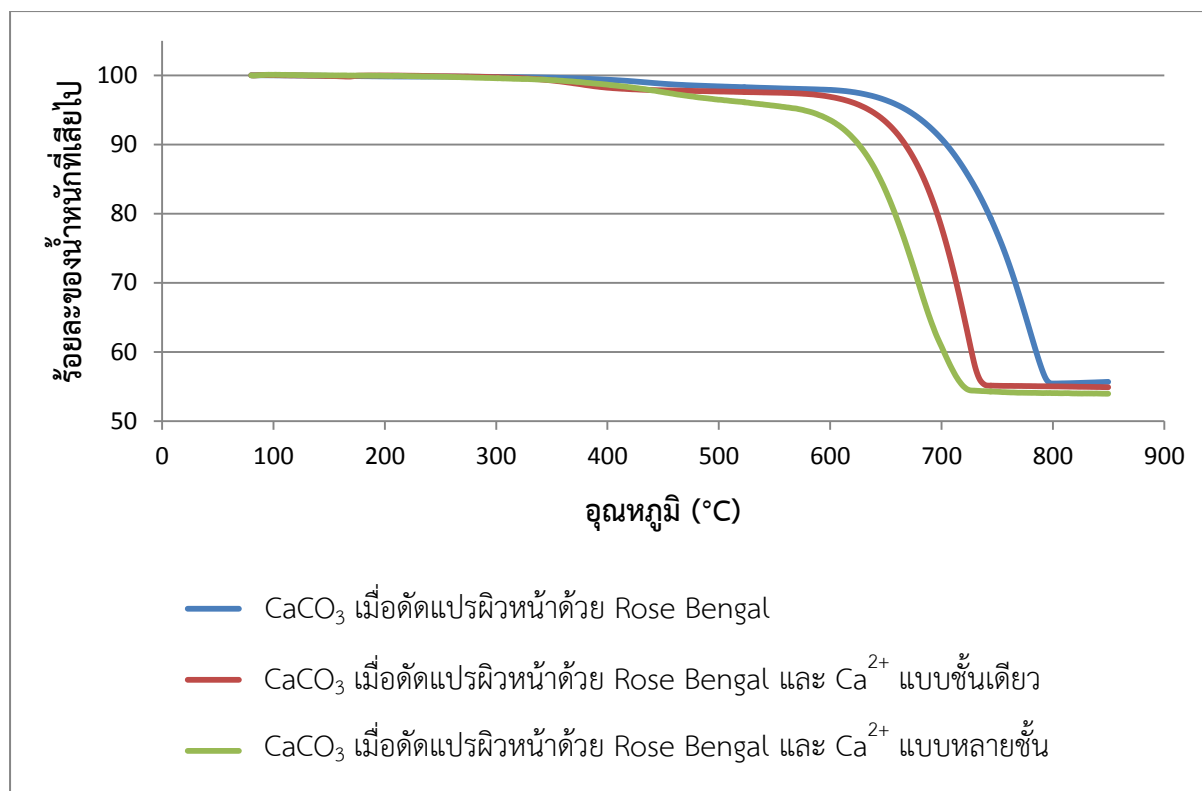
จากการคำนวณพบว่าสารที่มีขนาดใหญ่กว่า มีร้อยละของน้ำหนักที่เสียไปต่ำกว่า เนื่องจากโมเลกุลขนาดใหญ่มีความเกะกะ จึงยึดเกาะกันได้ง่ายกว่า ส่งผลให้การเคลือบบนผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตน้อยลง

3.4 การตัดแปรผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานแบบหลายชั้นด้วยเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก

เนื่องจากการเตรียมพื้นผิวแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนทำได้เพียงชั้นเดียว จึงต้องใช้แคลเซียมไอออนและเกลือของกรดคาร์บอกซิลิกที่มากเกินไปเพื่อให้ตกตะกอนซ้อนทับกัน โดยใช้หลักการเดียวกับ Argentometric titrations ด้วยวิธีของ Volhard กล่าวคือ เติม Ag^+ ลงไปมากเกินไปเพื่อตกตะกอนกับ Cl^- ในสารละลาย¹⁴ ดังนั้นต้องใช้สารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่า 1 หมู่ ซึ่งหวังว่าจะสามารถจับกับแคลเซียมไอออนเพิ่มขึ้น นั่นคือโรสเบงกอล (โครงสร้างแสดงไว้ในบทที่ 2) มาตัดแปรผิวแคลเซียมคาร์บอเนตได้ผล TGA ดังนี้



รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างวิธีของ Volhard และการตัดแปรผิว CaCO_3 ที่มี Ca^{2+} เป็นสารเชื่อมประสานแบบหลายชั้นด้วย Carboxylate ion



รูปที่ 3.13 ร้อยละของน้ำหนักที่สูญเสียไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกตัดแปรผิวด้วยโรสเบงกอล และอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานและถูกตัดแปรพื้นผิวด้วยโรสเบงกอลแบบชั้นเดียว และหลายชั้น

จากรูปที่ 3.13 คำนวณเป็นร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียไปของสารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 350-550 องศาเซลเซียส ได้ดังนี้

ตารางที่ 3.7 แสดงร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียไปของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่าง	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ร้อยละโดยโมล
แคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นที่ตัดแปรพื้นผิวด้วยโรสเบงกอล	1.60	0.16
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ตัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนและโรสเบงกอลแบบชั้นเดียว	2.18	0.21
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ตัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนและโรสเบงกอลแบบหลายชั้น	3.83	0.38

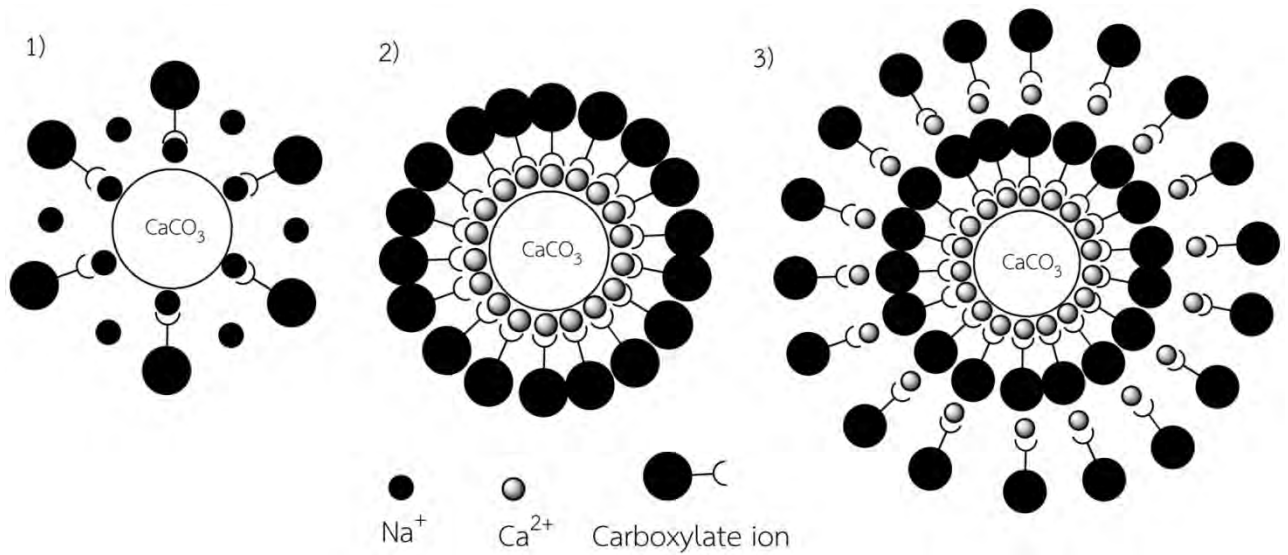
จากการคำนวณพบว่าร้อยละน้ำหนักที่เสียไปของโอสเบงกอลบนผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นต่ำสุด แล้วร้อยละการสลายตัวจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนชั้นของแคลเซียมไอออน เมื่อมีปริมาณแคลเซียมไอออนมากขึ้น ความสามารถในการจับกับโอสเบงกอลย่อมมากขึ้น

จากนั้นนำสารตัวอย่างทั้ง 3 แบบไปวัดค่า Zeta potential ได้ผลดังนี้

ตารางที่ 3.8 ศักย์ไฟฟ้าในหน่วยมิลลิโวลต์ที่ผิวของสารตัวอย่างที่มีเอทานอลเป็นตัวทำละลาย

สารตัวอย่าง	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่พื้นผิว (mV)
แคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยโอสเบงกอล	+3.57
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนและโอสเบงกอลแบบชั้นเดียว	-2.02
แคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนและโอสเบงกอลแบบหลายชั้น	-2.83

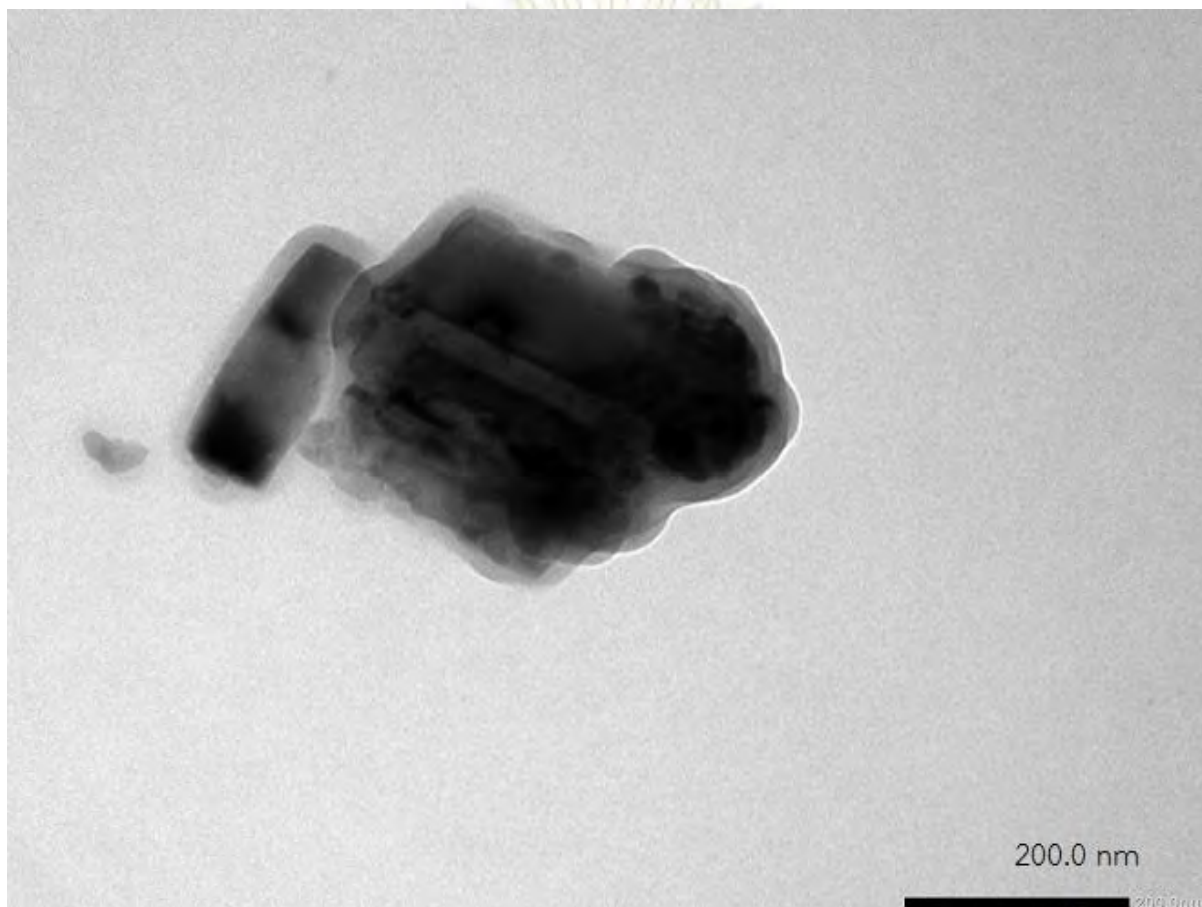
จากผลการทดลองพบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตตั้งต้นที่ถูกดัดแปรด้วยโอสเบงกอลศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก เนื่องจากโอสเบงกอลที่นำมาทดลองอยู่ในรูปเกลือโซเดียม จึงมี Na^+ บางส่วนเคลือบบนผิวของแคลเซียมคาร์บอเนต และเกิดการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) เช่นกัน โดยโอสเบงกอลซึ่งมีประจุเป็นลบ จะเหนี่ยวนำให้เกิดประจุบวกบนผิวของแคลเซียมคาร์บอเนต ดังรูปที่ 3.14-1) ศักย์ไฟฟ้าของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบชั้นเดียวและถูกดัดแปรด้วยโอสเบงกอลเป็นลบ เนื่องจากแคลเซียมไอออนที่ผิวเกิดพันธะไอออนิกอย่างแข็งแกร่งกับเกลือโอสเบงกอลดังรูปที่ 3.14-2) และศักย์ไฟฟ้าของอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับสภาพพื้นผิวด้วยแคลเซียมไอออนแบบหลายชั้นและถูกดัดแปรด้วยโอสเบงกอลเป็นลบมากขึ้น เพราะโอสเบงกอลปริมาณมากล้อมรอบอนุภาคอย่างหนาแน่นและเกิดพันธะไอออนิกอย่างแข็งแกร่งกับแคลเซียมไอออนหลายชั้นดังรูปที่ 3.14-3)



รูปที่ 3.14 1) CaCO₃ ที่ตัดแปรผิวด้วย Rose Bengal โดยมี Na⁺ เคลือบที่ผิวด้วย 2) CaCO₃ เมื่อตัดแปรผิวด้วย Rose Bengal และ Ca²⁺ แบบชั้นเดียว และ 3) CaCO₃ เมื่อตัดแปรผิวด้วย Rose Bengal และ Ca²⁺ แบบหลายชั้น

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อนำแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกตัดแปรด้วยโรสเบงกอลและแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานไปวัด TEM ได้ขนาดอนุภาค 293 นาโนเมตร



รูปที่ 3.15 อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ตัดแปรผิวหน้าด้วยโรสเบงกอลโดยมีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานในอะซิโตน

จากรูปที่ 3.15 สังเกตว่ามีสารอินทรีย์เคลือบที่ผิวนอกเป็นชั้นบาง ๆ ล้อมรอบอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ จึงสรุปได้ว่าอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกตัดแปรแล้วมีการเคลือบของสารอินทรีย์บริเวณผิวนอกจริง

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

อนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมไอออนเป็นสารเชื่อมประสานสามารถดูดซับเกลือของกรดคาร์บอกซิลิกด้วยแรงทางไฟฟ้าได้ดี โดยกรดแอสติกซึ่งโมเลกุลขนาดเล็กจะถูกดูดซับไว้ร้อยละ 3.25 โดยโมล ซึ่งมากกว่าโรสเบงกอลซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ร้อยละ 0.21 โดยโมล และเมื่อตัดแปรพื้นผิวอนุภาคนาโนของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไอออนแบบหลายชั้น จะดูดซับโรสเบงกอลได้มากถึงร้อยละ 3.83 โดยมีผลซึ่งมากกว่าแบบชั้นเดียวที่ร้อยละ 2.18 โดยมีผล ซึ่งตรวจสอบได้จาก 3 เทคนิคคือ TGA Zetapotential และ TEM

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Dizaj, S. M.; Barzegar-Jalali, M.; Zarrintan, M. H.; Adibkia, K.; Lotfipour, F. Calcium Carbonate Nanoparticles as Cancer Drug Delivery System. *Expert Opin. Drug Deliv.* **2015**, *12*(10), 1649-1660.
2. Bano, A. M.; Rodger, P. M.; Quigley, D. New Insight into the Stability of CaCO₃ Surfaces and Nanoparticles via Molecular Simulation. *Langmuir.* **2014**, *30*, 7513–7521.
3. Yoshioka, S.; Kitano, Y. Transformation of Aragonite to Calcite through Heating. *Geochem. J.* **1985**, *19*, 245-249.
4. The Essential Chemical Industry Online.
<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/calcium-carbonate.html>
(accessed April 12, 2016).
5. Rieger, J.; Kellermeier, M.; Nicoleau, L. Formation of Nanoparticles and Nanostructures—An Industrial Perspective on CaCO₃, Cement, and Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12380 – 12396.
6. Zhang, Y.; Ma, P.; Wang, Y.; Du, J.; Zhou, Q.; Zhu, Z.; Yang, X.; Yuan, J. Biocompatibility of Porous Spherical Calcium Carbonate Microparticles on Hela Cells. *WJNSE.* **2012**, *2*, 25-31.
7. He, X. W.; Liu, T.; Chen, Y. X.; Cheng, D. J.; Li, X. R.; Xiao, Y.; Feng, Y. L. Calcium Carbonate Nanoparticle Delivering Vascular Endothelial Growth Factor-C siRNA Effectively Inhibits Lymphangiogenesis and Growth of Gastric Cancer in Vivo. *Cancer Gene Ther.* **2008**, *15*, 193–202.
8. Ueno, Y.; Futagawa, H.; Takagi, Y.; Ueno, A.; Mizushima Y. Drug-incorporating Calcium Carbonate Nanoparticles for a New Delivery System. *J. Control. Release.* **2005**, *103*, 93–98.
9. Higaki, M.; Kameyama, M.; Udagawa, M.; Ueno, Y.; Yamaguchi, Y.; Igarashi, R.; Ishinara, T.; Mizushima, Y. Transdermal Delivery of CaCO₃-Nanoparticles Containing Insulin. *Diabetes Technol. Ther.* **2006**, *8*, 369-375.

10. Chen, S.; Zhao, D.; Li, F.; Zhuo, R. X.; Cheng, S. X. Co-delivery of Genes and Drugs with Nanostructured Calcium Carbonate for Cancer Therapy. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1820–1826.
11. Shi, H.; Li, L.; Zhang, L.; Wang, T.; Wang, C.; Zhua, D.; Sua, Z. Designed Preparation of Polyacrylic Acid/calcium Carbonate Nanoparticles with High Doxorubicin Payload for Liver Cancer Chemotherapy. *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, *17*, 4768–4773.
12. Peng, C.; Zhao, Q.; Gao, C. Sustained Delivery of Doxorubicin by Porous CaCO₃ and Chitosan/alginate Multilayers-coated CaCO₃ Microparticles. *Colloids Surf., A.* **2010**, *353*, 132–139.
13. Poompradub, S.; Luthikaviboon, T.; Linpoo, S.; Rojanathanes, R.; Prasassarakich, P. Improving Oxidation Stability and Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates Filled with Calcium Carbonate Modified by Gallic Acid. *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 965–977.
14. Professor Monzir Abdel-Latif. http://www.monzir-pal.net/Lab%20Manuals/Practical%20Quantitative%20Analysis/main_Pract_Quant/Precipitation_titrations.htm (accessed April 13, 2016).
15. CHM112. <http://bilbo.chm.uri.edu/CHM112/tables/KspTable.htm> (accessed April 13, 2016).
16. Salt Lake Metals. <http://www.saltlakemetals.com/SolubilityProducts.htm> (accessed April 13, 2016).
17. Sargheini, J.; Ataie, A.; Salili, S. M.; Hoseinion, A. A. One-step Facile Synthesis of CaCO₃ Nanoparticles via Mechano-chemical Route. *Powder Technol.* **2012**, *219*, 72–77.
18. Tsuzuki, T.; Pethick, K.; McCormick, P. G. Synthesis of CaCO₃ Nanoparticles by Mechanochemical Processing. *J. Nanopart. Res.* **2000**, *2*, 375–380.
19. PerkinElmer. (2010). Thermogravimetric Analysis (TGA) : A Beginner's Guide. USA: PerkinElmer.
20. Colloidal Dynamics. (2000). The Zeta Potential. Australia: Colloidal Dynamics Pty Ltd.
21. Nobelprize.org. <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/> (accessed April 16, 2016).

ประวัติผู้วิจัย

นายเสมอแมน ศรีปรัชญาภา เกิดเมื่อวันที่ 18 เดือนกุมภาพันธ์ พ.ศ. 2537 ที่จังหวัดราชบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายสายสามัญ แผนการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนรัตนโกสินทร์สมโภชลาดกระบัง จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2554 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 341/23 ซอยเคหะร่มเกล้า 31 ถนนเคหะร่มเกล้า แขวงคลองสองต้นนุ่น เขตลาดกระบัง จังหวัดกรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10520 อีเมล samerman.nonkung@gmail.com



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย