โม อิ อิ ซิน: การเตรียมบรรจุภัณฑ์พลาสติกต้านจุลินทรีย์จากอนุภาคไฮบริดระหว่างเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ (PREPARATION OF ANTIMICROBIAL PLASTIC PACKAGING FROM HYBRID NANO SILVER/ EGGSHELL CALCIUM CARBONATE PARTICLES) อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลลักษณ์ สุตะพันธ์, 132 หน้า

คำสำคัญ: สารออกฤทธิ์ต้านแบคทีเรีย, อนุภาคเงินนาโน, แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่, อนุภาคระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่, การอิเล็กโทรสปิน.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาสารตัวเติมหน้าที่เฉพาะที่มีฤทธิ์ต้านจุลชีพสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหารพลาสติกที่เป็นอนุภาคไฮบริดขนาดไมโครเมตรระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เหลือทิ้ง และเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตจากอนุภาคไฮบริดนี้กับพอลิแลกติกแอซิด ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายในธรรมชาติ และขึ้นรูปโดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

อนุภาคเงินนาโนที่เตรียมจากสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ไตรโซเดียมซิเตรตเป็นตัวรีดิวซ์และสารทำให้อนุภาคเงินนาโนเสถียร มีรูปร่างทรงกลมและขนาดอนุภาคเฉลี่ย 24.13 ± 2.95 นาโนเมตร การเตรียมอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ เป็นการตกตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกในสภาวะที่มีอนุภาคเงินนาโนแขวนลอยในตัวกลางน้ำ (co-precipitating) การตกตะกอนอนุภาคไฮบริดดำเนินการเปรียบเทียบ ณ 25 และ 35 องศาเซลเซียส โดยใช้พอลิ (โซเดียม 4-สไตรีนซัลโฟเนต) เป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ อนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ที่เตรียมที่ 25 องศาเซลเซียส มีสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลม มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 3.56 ไมโครเมตร และอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ที่เตรียมที่ 35 องศาเซลเซียส มีสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลม มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 3.19 ไมโครเมตร แต่มีการกระจายขนาดที่กว้าง สำหรับอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า ที่เตรียมที่ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส มีลักษณะเป็นทรงกลมอย่างสมบูรณ์ มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 5.61 ไมโครเมตร อนุภาคไฮบริดที่เตรียมที่ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส อนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่มีอนุภาคเงินนาโนร้อยละ 0.78 โดยน้ำหนัก และอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้ามีอนุภาคเงินนาโนร้อยละ 3.20 โดยน้ำหนัก อนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ และอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า แสดงประสิทธิภาพฤทธิ์การต้านแบคทีเรียชัสเพนชั่นจากเนื้อวัวที่ใกล้เคียงกัน โดยโซนการยับยั้งมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 7-10 มิลลิเมตร

ในการเตรียมเส้นใยอิเล็กโทรสปันจาก ๆ พอลิแลกติกแอซิด และพอลิเมอร์คอมโพสิตระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและอนุภาคไฮบริด พบว่าระบบสองตัวทำละลายร่วม ระหว่างคลอโรฟอร์มและอะซิโตนในอัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร การใช้สารละลายพอลิแลกติกแอซิดความเข้มข้นร้อยละ 10 และ 15 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ทำให้ได้เส้นใยอิเล็กโทรสปันต่อเนื่องและสัณฐานวิทยาที่ได้ไม่ใช่แบบเม็ดบีดบนเส้นใย แต่เมื่อเส้นใยอิเล็กโทรสปันของพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิตมีปริมาณอนุภาคไฮบริด

ระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร จะเกิดการรวมตัวกันแบบบลูมมิ่งของอนุภาคไฮบริด และรูปร่างของเส้นใยอิเล็กโทรสปันไม่สม่ำเสมอ

สำหรับระบบสองตัวทำละลายร่วมระหว่างคลอโรฟอร์มและไดเมทิลฟอร์มาไมด์ และระหว่างไดคลอโรมีเทนและไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ในอัตราส่วน 9:1 โดยปริมาตร การใช้สารละลายพอลิแลกติกแอซิดความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อัตราการไหล 1 มิลลิลิตร/ชั่วโมง และแรงดันไฟฟ้า 20 กิโลโวลต์ เส้นใยอิเล็กโทรสปันที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอ เส้นใยอิเล็กโทรสปันจากพอลิแลกติกแอซิดที่มีอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และใช้ระบบสองตัวทำละลายร่วมระหว่างไดคลอโรมีเทนและไดเมทิลฟอร์มาไมด์ มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่ขึ้นและมีสัณฐานวิทยาเส้นใยอิเล็กโทรสปันแบบมีเม็ดบีดบนเส้นใย สำหรับสมบัติความทนแรงดึงนั้น เส้นใยอิเล็กโทรสปันจากพอลิแลกติกแอซิดที่มีอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และใช้ระบบสองตัวทำละลายร่วมระหว่างไดคลอโรมีเทนและไดเมทิลฟอร์มาไมด์ มีมอดุลัสของยังก์ และความทนต่อแรงดึงสูงสุดที่สูงกว่าเส้นใยอิเล็กโทรสปันพอลิแลกติกแอซิดที่เตรียมจากระบบสองตัวทำละลายร่วมระหว่างคลอโรฟอร์มและไดเมทิลฟอร์มาไมด์

สำหรับแผ่นเส้นใยอิเล็กโตรสปันของพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิตที่มีอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ และอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ที่เตรียมจากระบบสองตัวทำละลายร่วมระหว่างไดคลอโรมีเทนและไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ในอัตราส่วน 9:1 โดยปริมาตร และความเข้มข้นของสารละลายพอลิแลกติกแอซิดร้อยละ 10 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร พบว่าเฟสของพอลิแลกติกแอซิดเป็นแบบกึ่งผลึก นอกจากนี้ โครงสร้างผลึกของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตที่อยู่ในเส้นใยอิเล็กโทรสปันจากพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิต ยังคงเป็นแบบวาเทอร์ไรต์ เส้นใยอิเล็กโทรสปันของพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิตแสดงการเสื่อมสลายทางความร้อน 4 ขั้นตอน และปริมาณอนุภาคไฮบริดในเส้นใยอิเล็กโทรสปันของพอลิแลกติกแอซิด เท่ากับร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก แผ่นเส้นใยอิเล็กโทรสปันของพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิตที่มีอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ มีความแข็ง (hardness) ต่ำกว่า แผ่นเส้นใยอิเล็กโทรสปันของพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิตที่มีอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า

แผ่นเส้นใยอิเล็กโทรสปินของพอลแลกติกแอซิดคอมโพสิตไม่มีผลในการยับยั้งแบคทีเรียอีโคไล และแบคทีเรียซัสเพนชั่นจากเนื้อวัวดิบจากตลาดสดและจากที่บรรจุหีบห่อสุญญากาศ

แผ่นเส้นใยอิเล็กโทรสปันของพอลิแลกติกแอซิดที่มีอนุภาคไฮบริดระหว่างอนุภาคเงินนาโนและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ ร้อยละ 25 มีความเป็นไปได้สูงในการใช้เป็นสารออกฤทธิ์ต้านแบคทีเรียในบรรจุภัณฑ์อาหารสด และสามารถพัฒนาปรับปรุงเพิ่มปริมาณอนุภาคเงินนาโนในอนุภาคไฮบริด และทำให้อนุภาคไฮบริดกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเมทริกซ์ของพอลิแลกติกแอซิด เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการออกฤทธิ์ต้านแบคทีเรีย

สาขาวิชา วิศวกรรมพอลิเมอร์ ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ปีการศึกษา 2565 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

MOE EI EI ZIN: PREPARATION OF ANTIMICROBIAL PLASTIC PACKAGING FROM HYBRID NANO SILVER/ EGGSHELL CALCIUM CARBONATE PARTICLES. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. WIMONLAK SUTAPUN, Ph.D., 132 PP.

KEYWORD: ANTIMICROBIAL AGENT/SILVER NANOPARTICLES/EGGSHELL CALCIUM CARBONATE/SILVER LOADED EGGSHELL CALCIUM CARBONATE/ELECTROSPINNING

The aim of this present research is to develop the functional filler of hybrid silver/calcium carbonate particles from eggshell waste and apply as antimicrobial agent for the plastics food packaging and incorporate into PLA matrix using the electrospinning technique.

Spherical silver nanoparticles (AgNPs) with an average size of 24.13 ± 2.95 nm were successfully prepared by reducing an $AgNO_3$ aqueous solution at 70 °C in the presence of trisodium citrate as a reducing agent and stabilizer. Hybrid particles of AgNPs-loaded eggshell calcium carbonate (AgNPs/e$CaCO_3$) were prepared by co-precipitating the eggshell in the presence of freshly prepared AgNPs. The hybrid particles were comparatively precipitated at 25 °C and 35 °C using poly (sodium 4-styrenesulphonate) as a polyelectrolyte. The AgNPs/e$CaCO_3$ particles prepared at 25 °C had a spherical morphology with a mean diameter of 3.56 μm whereas the particles prepared at 35 °C had a broader size distribution with a mean diameter of 3.19 μm. AgNPs-loaded commercial calcium carbonate particles (AgNPs/$CaCO_3$) comparatively prepared at 25 °C were perfectly spherical with a mean diameter of 5.61 μm. At preparing temperature of 25 °C, the hybrid particles contained AgNPs of 0.78 wt% for AgNPs/e$CaCO_3$ and 3.20 wt% for AgNPs/$CaCO_3$. The AgNPs/e$CaCO_3$ and AgNPs/$CaCO_3$ particles exhibited the same efficiency against bacteria extracted from beef with an average inhibition zone diameter of 7-10 mm.

In preparing electrospun fibers from PLA and PLA filled with the hybrid particles, it was found that with the binary solvent systems of chloroform and acetone (CHL: AC, 2:1 by volume), 10 and 15% (w/v) PLA solutions gave rise to electrospun continuous fibers without beads. PLA electrospun fibers filled with 3 % (w/v) AgNPs/e$CaCO_3$ contained particle blooming and nonuniform shape along the fibers.

For binary solvent systems, by 9:1 by volume, of chloroform and dimethylformamide (CHL: DMF) and dichloromethane and dimethylformamide (DCM: DMF), 10 % w/v PLA solution electrosupn at 1 mL/h flow rate and 20 kV voltage gave uniform diameter fiber for both binary solvent systems. Incorporation of 5% (w/v) AgNPs/e$CaCO_3$ filler into the PLA electrospun fiber, the binary solvent system of DCM: DMF gave rise to larger fiber diameter with bead on the string along the fibers. For tensile properties, PLA with 5% (w/v) AgNPs/e$CaCO_3$ electrospun fibers from the solvent system of DCM: DMF, showed higher Young's modulus and tensile strength.

For PLA electrospun fibers mats filled with 5% (w/v) AgNPs/e$CaCO_3$ and AgNPs/$CaCO_3$ prepared with binary solvent system of dichloromethane and dimethylformamide (DCM: DMF, 9:1 by volume) at 10 % w/v PLA solution, it was found that the XRD patterns showed the semicrystalline structure of PLA. In addition, the crystal structures of calcium carbonate particles incorporated into PLA electrospun fibers were still vaterite polymorph. These filled PLA fibers mats had four stages of thermal degradation. In addition, it was found that approximately 25 wt % hybrid particles were incorporated into the PLA matrix. For mechanical properties, AgNPs/$CaCO_3$ filled PLA had lower hardness than AgNPs/e$CaCO_3$ filled PLA.

For antimicrobial testing, both filled PLA fibers mats had no inhibitory effect against *E. coli*, bacteria extracted from unpacked raw beef from a local fresh market and from vacuum-packed beef ("INCHA BEEF" brand). This was because the amount of 5 % (w/v) AgNPs/e$CaCO_3$ and AgNPs/e$CaCO_3$ filler content inside PLA porous fibers mats was not still enough to kill or inhibit the growth of bacteria.

The electrospun fibers mats of PLA incorporated with approximately 25 wt % AgNPs/e$CaCO_3$ hybrid particles have high potential to be used in antimicrobial fresh food packaging or other biomedical applications in the future. However, more study should be done on the aspect of increasing AgNPs content onto the hybrid particles and make them homogeneously distributed in PLA matrix to magnify antimicrobial activity of the filled PLA film.

School of Polymer Engineering
Academic Year 2022

Student's Signature.....
Advisor's Signature.....