



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียมผลึกนาโนเซลล์โลสจากฟางข้าวและชานอ้อย

เพื่อใช้เสริมแรงในแผ่นฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ

ระดับนาโนเมตรของไคโตซาน

โดย

ดร.สุธีรา วิทยากาญจน์ และคณะ

พฤษภาคม ๒๕๕๕

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยเพื่อใช้เสริมแรงในแผ่นฟิล์ม
วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรของไคโตซาน

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ดร.สุธีรา วิทยากาญจน์

สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลผลิตทาง
การเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2. นายวุฒินันท์ คงทัด

สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลผลิตทาง
การเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสถาบันวิจัยและพัฒนา
แห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ สำหรับการสนับสนุนทุนวิจัยตลอดการทดลอง จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จ
ลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณะที่ปรึกษางานวิจัยทั้ง 2 ท่านเป็นอย่างสูง สำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์
ต่องานวิจัยและสนับสนุนการดำเนินงานวิจัย อันได้แก่ 1) Prof. Dr.Arthur J. Ragauskas อาจารย์จาก
School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, USA และ 2) ผศ.ดร.
รังรอง ยกसान อาจารย์จากภาควิชาบรรจุภัณฑ์และวัสดุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ขอขอบคุณบุคลากร ห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีเส้นใย กระดาษ และสิ่งทอ ฝ่ายเทคโนโลยีชีว
มวลและพลังงานชีวภาพ สถาบันคั่นคว้าและพัฒนาผลิตผลทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่ช่วยเหลือและสนับสนุนคณะผู้วิจัยให้ดำเนินการวิจัยสำเร็จตามความมุ่ง
หมายทุกประการ

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : TRG5380001

ชื่อโครงการ : การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยเพื่อใช้เสริมแรงในแผ่นฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรของไคโตซาน

ชื่อนักวิจัย : ดร.สุธีรา วิทยากาญจน์ และ นายวุฒินันท์ คงทัด (สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตผลทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์)

E-mail Address : aapstr@ku.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

งานวิจัยนี้ได้ดำเนินการศึกษาการเตรียมและคุณสมบัติของผลึกนาโนเซลลูโลสจากเศษเหลือทางการเกษตรซึ่งก็คือฟางข้าวและชานอ้อย โดยในที่นี้เส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยได้ถูกสกัดออกมาโดยกระบวนการออกซิเจน/ออร์แกนโนโซปที่พัฒนาขึ้นซึ่งเป็นวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่าวิธีการสกัดแบบดั้งเดิม จากนั้นนำเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้ไปเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสโดยวิธี acid hydrolysis โดยการแปรผันอุณหภูมิและเวลาในการ hydrolysis คือที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส และที่เวลา 30 45 60 และ 90 นาที โดยผลของอุณหภูมิและเวลาในการ hydrolysis ต่อโครงสร้างและคุณสมบัติของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้ศึกษาโดยเทคนิค SEM TEM XRD และ FT-IR สเปกโทรสโคปี จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จะอยู่ในรูป Cellulose I และ Cellulose II เมื่ออุณหภูมิในการ hydrolysis คือ 45 และ 35 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากนั้นนำผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากฟางข้าวและชานอ้อยโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมทั้งในรูป Cellulose I และ Cellulose II ไปใช้เป็น nanofiller ในการเสริมแรงให้แก่แผ่นฟิล์มนาโนคอมพอสิตของไคโตซาน แผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสนี้เตรียมโดยวิธี solution-casting โดยแปรผันอัตราส่วนระหว่างผลึกนาโนเซลลูโลสกับไคโตซาน ผลของปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสต่อโครงสร้างและคุณสมบัติของแผ่นฟิล์มคอมพอสิตนี้ศึกษาโดย SEM XRD FT-IR สเปกโทรสโคปี นอกจากนี้ยังศึกษาคุณสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มโดยการศึกษาคุณสมบัติการต้านทานแรงดึงและอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำอีกด้วย จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของผลึกนาโนเซลลูโลสจาก 0 เป็น 10 wt% ค่า tensile strength ของฟิล์มจะเพิ่มขึ้น และค่าการแพร่ผ่านของไอน้ำจะลดลง ดังนั้นการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสลงเพียงแค่ 10 wt% ก็เพียงพอที่จะเพิ่มความแข็งแรงให้แก่แผ่นฟิล์มไคโตซาน นอกจากนี้ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II ให้ผลในการเพิ่มความแข็งแรงดีกว่าผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I และผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวให้ผลในการเพิ่มความแข็งแรงให้แก่แผ่นฟิล์มไคโตซานดีกว่าผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย

คำหลัก : ผลึกนาโนเซลลูโลส แผ่นฟิล์มคอมพอสิต ไคโตซาน ฟางข้าว ชานอ้อย

Abstract

Project Code : TRG5380001

Project Title : Preparation of cellulose whiskers from rice straw and sugarcane bagasse to reinforce chitosan nanocomposite films

Investigator : Dr.Suteera Witayakran and Wuttinant Kongtud (Kasetsart Agricultural and Agro-Industrial Product Improvement Institute, Kasetsart University)

E-mail Address : aapstr@ku.ac.th

Project Period : 2 Years

The preparation and characterization of cellulose whiskers from agricultural residues, rice straw and sugarcane bagasse, were conducted. Herein, cellulosic fibers from rice straw and sugarcane bagasse were extracted by using the developed environmentally friendly method, oxygen/organosolv process. Then, cellulose nanowhiskers were prepared from the obtained cellulosic fibers by acid hydrolysis at different hydrolysis temperatures (35 °C and 45 °C) and times (30, 45, 60, and 90 mins). The effects of hydrolysis temperature and time on the structure and properties of prepared cellulose whiskers were examined by SEM, TEM, XRD and FT-IR spectroscopy. Cellulose nanowhiskers in form of Cellulose I and Cellulose II were obtained when hydrolysis temperature was 45 °C and 35 °C, respectively. Then, the cellulose nanowhiskers of rice straw and sugarcane bagasse obtained from the optimal hydrolysis condition in both form were applied as nanofiller to reinforce chitosan nanocomposite films. These nanocomposite films were prepared by solution-casting technique with different ratios of cellulose whiskers and chitosan. The effects of whisker content on the structure, morphology, and properties of chitosan nanocomposite films were characterized by SEM, XRD, FT-IR spectroscopy, tensile testing, and water vapor transmission rate testing. With increasing nanowhisiker content from 0 to 10 wt%, the tensile strength of the composite film increased and the water vapor transmission rate decreased. Therefore, 10 wt% of cellulose nanowhiskers was enough to improve the film strength. The results also indicated that cellulose nanowhiskers in form of Cellulose II provided better strength enhancement than in from of Cellulose I. Furthermore, the rice straw nanowhiskers provided the higher tensile strength in comparison with the sugarcane bagasse nanowhiskers.

Keywords : cellulose whiskers, nanocomposite film, chitosan, rice straw, sugarcane bagasse

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อ	ii
Abstract	iii
สารบัญ	iv
สารบัญภาพ	vii
สารบัญตาราง	ix
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review)	3
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ	7
บทที่ 2 วิธีการวิจัย	8
2.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบและเส้นใยเซลลูโลสที่เตรียมได้จากฟางข้าวและชานอ้อย	8
2.2 การสกัดเส้นใยเซลลูโลสจากวัตถุดิบฟางข้าวและชานอ้อย	9
2.2.1 การสกัดเส้นใยเซลลูโลสด้วยวิธี alkaline-oxygen/organosolv	9
2.2.2 การสกัดเส้นใยเซลลูโลสด้วยวิธีแบบดั้งเดิมโดยการต้มด้วย alkaline และฟอกด้วย NaClO ₂	10
2.3 การเตรียมผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสจากเส้นใยเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อย	11
2.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ (characterization) ของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส	12
2.4.1 การศึกษาความเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันของวัตถุดิบ เส้นใยเซลลูโลส และผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	12
2.4.2 การศึกษา %crystallinity index ของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยโดย X-ray diffractometry (XRD)	12
2.4.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัตถุดิบ และเส้นใยเซลลูโลสที่เตรียมได้จากฟางข้าวและชานอ้อยโดย scanning electron microscopy (SEM)	13
2.4.4 การศึกษาภาพโครงสร้างและขนาดของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสโดยเทคนิค transmission electron microscopy (TEM)	13

2.5	การเตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส (Chitosan nanocomposite films)	14
2.6	การวิเคราะห์ตรวจสอบฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส	14
2.6.1	การตรวจสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส	14
2.6.2	การตรวจสอบอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส	15
2.6.3	การศึกษาความเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	15
2.6.4	การศึกษาฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสโดย X-ray diffractometry (XRD)	15
2.6.5	การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้โดย scanning electron microscopy (SEM)	16
บทที่ 3	ผลและวิจารณ์	17
3.1	การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบฟางข้าวและชานอ้อย	17
3.2	การศึกษาการสกัดเส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อย	18
3.3	การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัตถุดิบและเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้โดย scanning electron microscope (SEM)	21
3.4	การศึกษาการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสและการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ (characterization) ของผลึกนาโนเซลลูโลส	24
3.4.1	การศึกษาความเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันของวัตถุดิบ เส้นใยเซลลูโลสและผลึกนาโนเซลลูโลสโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	24
3.4.2	การศึกษา %crystallinity index ของผลึกนาโนเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยโดย X-ray diffractometry (XRD)	28
3.4.3	การศึกษาภาพโครงสร้างและขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลสโดยเทคนิค transmission electron microscopy (TEM)	33
3.5	การศึกษาเสริมแรงให้แก่แผ่นฟิล์มไคโตซานโดยการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส	42
3.5.1	การศึกษาความเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	46
3.5.2	การศึกษาฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสโดย X-ray diffractometry (XRD)	49
3.5.3	การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้โดย scanning electron microscopy (SEM)	51
3.5.4	การศึกษาสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส	56
3.5.5	การศึกษาอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส	59
บทที่ 4	สรุปผลการวิจัย	63

เอกสารอ้างอิง	65
<i>Output</i> จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	67
ภาคผนวก	68

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส	3
ภาพที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของ a. ไคติน และ b. ไคโตซาน	6
ภาพที่ 3 ขั้นตอนการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (Anonymous, 2002-2003 และ Browning, 1967)	8
ภาพที่ 4 เครื่อง oxygen parr reactor	10
ภาพที่ 5 ขั้นตอนในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose nanowhiskers)	11
ภาพที่ 6 เครื่อง FT-IR (Nicolet IR200, Thermo Electron Corp., USA)	12
ภาพที่ 7 แสดงภาพ FTIR spectrum ของวัตถุดิบ เส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากกระบวนการ alkaline - oxygen/organosolv และผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C ที่เวลาในการต้มต่างกัน ของฟางข้าว (รูปบน) และชานอ้อย (รูปล่าง)	26
ภาพที่ 8 แสดงภาพ FTIR spectrum ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C ที่เวลาในการต้มต่างกัน ของฟางข้าว (รูปบน) และชานอ้อย (รูปล่าง)	27
ภาพที่ 9 X-ray diffraction patterns ของวัตถุดิบฟางข้าวและผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม	28
ภาพที่ 10 X-ray diffraction patterns ของวัตถุดิบชานอ้อยและผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อยที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม	29
ภาพที่ 11 X-ray diffraction patterns ของวัตถุดิบฟางข้าวและผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม	31
ภาพที่ 12 X-ray diffraction patterns ของวัตถุดิบชานอ้อยและผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อยที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม	32
ภาพที่ 13 size distribution histogram ของความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม	36
ภาพที่ 14 size distribution histogram ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม	37
ภาพที่ 15 size distribution histogram ของความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม	40

ภาพที่ 16 size distribution histogram ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้แปรรูปเวลาในการต้ม	41
ภาพที่ 17 แผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)	44
ภาพที่ 18 แผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)	45
ภาพที่ 19 FT-IR ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)	47
ภาพที่ 20 FT-IR ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)	48
ภาพที่ 21 XRD patterns ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (ขวา) และชานอ้อย (ซ้าย)	49
ภาพที่ 22 XRD patterns ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (ขวา) และชานอ้อย (ซ้าย)	50
ภาพที่ 23 คุณสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)	57
ภาพที่ 24 คุณสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)	58
ภาพที่ 25 อัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)	61
ภาพที่ 26 อัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)	62

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ลักษณะและขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากแหล่งเซลลูโลสประเภทต่างๆ	4
ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบฟางข้าวและชานอ้อย	17
ตารางที่ 3 แสดงปริมาณไฮโดรเซลลูโลส แอลฟาเซลลูโลส และลิกนิน ของเส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าว และชานอ้อยที่สกัดได้ในขั้นตอนต่างๆ	19
ตารางที่ 4 ภาพถ่ายสัณฐานวิทยาโดย scanning electron microscopy (SEM) ของฟางข้าวและเส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าวที่สกัดจากระบวนการต่างๆ	22
ตารางที่ 5 ภาพถ่ายสัณฐานวิทยาโดย scanning electron microscopy (SEM) ของชานอ้อยและเส้นใยเซลลูโลสจากชานอ้อยที่สกัดจากระบวนการต่างๆ	23
ตารางที่ 6 ค่า %crystallinity index ของวัตถุดิบเทียบกับผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม	30
ตารางที่ 7 ค่า %crystallinity index ของวัตถุดิบเทียบกับผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม	32
ตารางที่ 8 ภาพถ่าย TEM ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม	34
ตารางที่ 9 ความยาว (L) เส้นผ่านศูนย์กลาง (D) และ aspect ratio (L/D) ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม	35
ตารางที่ 10 ภาพถ่าย TEM ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม	38
ตารางที่ 11 แสดงความยาว (L) เส้นผ่านศูนย์กลาง (D) และ aspect ratio (L/D) ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม	39
ตารางที่ 12 ชื่อสัญลักษณ์แทนแผ่นฟิล์มที่เตรียมโดยการผสมสารละลายไคโตซานกับผลึกนาโนเซลลูโลสในอัตราส่วนต่างๆกัน	43
ตารางที่ 13 ภาพถ่าย SEM ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าวและชานอ้อย	52
ตารางที่ 14 ภาพถ่าย SEM ของแผ่นฟิล์มที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าวและชานอ้อย	54

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในช่วงหลายสิบปีที่ผ่านมาโพลิเมอร์สังเคราะห์จากปิโตรเคมีจำนวนมากได้ถูกผลิตขึ้นมาในหลากหลายรูปแบบเช่น พลาสติก เส้นใยและยางสังเคราะห์ เป็นต้น และถูกนำไปใช้ในหลากหลายวัตถุประสงค์เช่นนำไปใช้ในเป็นวัสดุบรรจุ ใช้ในงานก่อสร้าง ใช้ในการเกษตร และใช้เป็นอุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น หากแต่ข้อเสียที่เป็นปัญหาสำคัญของโพลิเมอร์สังเคราะห์เหล่านี้คือไม่สามารถย่อยสลายได้ จึงทำให้การสะสมของโพลิเมอร์เหล่านี้เป็นภัยต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในปัจจุบันการทดแทนโพลิเมอร์สังเคราะห์ด้วยโพลิเมอร์จากธรรมชาติที่ย่อยสลายได้จึงเป็นการแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อมที่ดีอีกทางหนึ่ง ซึ่งโพลิเมอร์จากธรรมชาติที่ย่อยสลายได้นี้ได้มาจากวัตถุดิบทางธรรมชาติที่สามารถสร้างทดแทนได้เช่น แป้ง, เซลลูโลส, ไคติน, ไคโตซาน, ลิกนิน, โปรตีน, poly(L-lactide) (PLA), polycaprolactone (PCL) เป็นต้น หากแต่ข้อจำกัดที่สำคัญของวัสดุที่ทำจากโพลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ก็คือความแข็งแรงต่ำ, ดูดซับความชื้นได้ดี และยากต่อการผลิตขึ้นรูปเนื่องจากละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ไม่ดี ในปัจจุบันนาโนเทคโนโลยีได้เข้ามามีบทบาทมากในการเพิ่มคุณภาพให้แก่โพลิเมอร์ย่อยสลายได้ เช่นโดยการสร้างวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร(nanocomposite)ที่ย่อยสลายได้ วิธีที่นิยมที่สุดในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรคือการนำอนุภาคนาโนเมตรใส่เข้าไปผสมกับโพลิเมอร์หรือการผลิตโพลิเมอร์นั้นๆให้ออกมาในระดับนาโนเมตร ซึ่งทั้งสองวิธีนี้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่โพลิเมอร์ย่อยสลายได้ เช่นการเพิ่มความแข็งแรง เป็นต้น (Yang et al, 2007)

เซลลูโลสจัดว่าเป็นสารโพลิเมอร์ธรรมชาติที่มีจำนวนมากที่สุดในโลก เนื่องจากเป็นองค์ประกอบหลักของเซลล์พืชทุกชนิด ในปัจจุบันการศึกษาการใช้ประโยชน์จากเซลลูโลสซึ่งเป็นไบโอโพลิเมอร์ที่สามารถสร้างทดแทนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมจึงเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาการผลิตและการใช้ประโยชน์จากนาโนเซลลูโลสและเนื่องจากคุณสมบัติทางกายภาพที่โดดเด่นของนาโนเซลลูโลสที่มีความแข็งแรงประมาณ 25% ของคาร์บอนนาโนทิวป์ (carbon nanotube) และข้อได้เปรียบทางด้านราคาซึ่งมีราคาถูก ปัจจุบันผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose whisker) ได้ถูกเตรียมขึ้นและนำไปผสมกับโพลิเมอร์ธรรมชาติหรือโพลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดต่างๆเพื่อเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร (nanocomposite) ที่ช่วยเสริมแรงให้แก่โพลิเมอร์นั้นๆ นอกจากนี้ผลึกนาโนเซลลูโลสยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอื่นๆอีก เช่น ด้านการแพทย์ ด้านวัสดุบรรจุภัณฑ์ และ ด้านเครื่องสำอางค์ เป็นต้น (Hubbe et al, 2008)

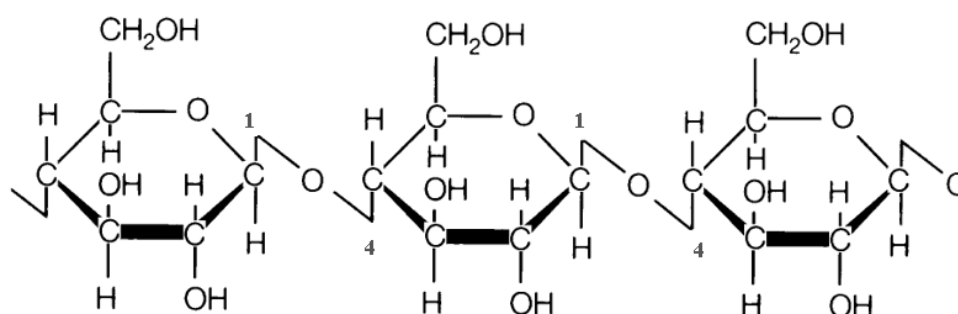
ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงจัดทำขึ้นเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตผลึกนาโนเซลลูโลสจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรในประเทศไทยเพื่อเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการเพิ่มมูลค่าให้แก่พืชนั้นๆ โดยใน

งานวิจัยนี้ ฟางข้าวและชานอ้อยซึ่งเป็นวัตถุดิบที่เป็นเศษเหลือทางการเกษตรและมีจำนวนมากในประเทศไทยจะถูกนำมาใช้ในการศึกษา โดยทั่วไปแล้วในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากพืชจะผ่านกระบวนการต้มและฟอกขาวเพื่อให้ได้เส้นใยเซลลูโลสที่จะนำไปใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตผลึกนาโนเซลลูโลส หากแต่ปัญหาก็คือสารเคมีที่นิยมใช้ในกระบวนการฟอกขาวในปัจจุบันคือ NaClO_2 ซึ่งเป็นสารเคมีที่เป็นพิษแก่สิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้เพื่อเป็นการลดมลพิษแก่สิ่งแวดล้อมเราจะทำการศึกษากการเตรียมเส้นใยเซลลูโลสโดยผ่านกระบวนการที่พัฒนาขึ้นมา โดยเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการ oxygen/organosolv แทนการวิธีการเตรียมเส้นใยเซลลูโลสแบบดั้งเดิมโดยการต้มด้วยด่างและตามด้วยการฟอกด้วย NaClO_2 และนำเส้นใยเซลลูโลสที่เตรียมขึ้นนี้ไปใช้ต่อในกระบวนการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการ acid hydrolysis ต่อไป โดยในงานวิจัยนี้ เราหวังเป็นอย่างยิ่งว่าจะได้กระบวนการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสที่เป็นมิตรแก่สิ่งแวดล้อมมากขึ้นและสามารถนำกระบวนการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่ไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรชนิดอื่นต่อไป

นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังสนใจศึกษาการเตรียมและศึกษาคุณสมบัติของวัสดุประกอบระดับนาโนเมตรของผลึกนาโนเซลลูโลสกับโพลิเมอร์ธรรมชาติ เพื่อสร้างวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรที่ย่อยสลายได้และไม่เป็นภัยต่อสิ่งแวดล้อม โพลิเมอร์ธรรมชาติที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้คือไคโตซาน ไคโตซานเป็นสารธรรมชาติที่มีในเปลือกสัตว์จำพวก กุ้ง ปูและแมลง นอกจากนี้ยังพบในผนังเซลล์ของเชื้อราและสาหร่ายบางชนิด โดยได้มาจากแหล่งใหญ่คือ ได้จากการสกัดของเปลือกกุ้งและปู ไคโตซานสามารถนำมาใช้งานได้แพร่หลาย ทั้งด้านวัสดุทางการแพทย์และเภสัช ด้านสิ่งแวดล้อม ด้านการเกษตร ด้านอุตสาหกรรมกระดาษ ด้านบำบัดน้ำเสีย นอกจากนี้ในอุตสาหกรรมอาหารมีความเป็นไปได้ที่จะใช้ฟิล์มที่เตรียมจากไคโตซานเป็นวัสดุห่อหุ้มอาหาร หรือยืดอายุของผลไม้ได้เนื่องจากมีคุณสมบัติในการต่อต้านจุลินทรีย์ (Kumar, 2000) หากแต่ว่าฟิล์มที่ได้เตรียมจากไคโตซานนั้นยังมีความทนต่อแรงดึงและความยืดหยุ่นต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากฟางข้าวและชานอ้อยจะถูกนำมาผสมกับไคโตซานเพื่อสร้างฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรของไคโตซานที่มีความแข็งแรงของฟิล์มเพิ่มขึ้น และอาจนำมาซึ่งวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรที่มีคุณสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปใช้งานในด้านอื่นๆได้อีกด้วย

1.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review)

นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) คือ เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการจัดการ การสร้าง หรือการวิเคราะห์ วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องจักรหรือผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กมาก ๆ ในระดับนาโนเมตร (ประมาณ 1-100 นาโนเมตร) รวมถึงการออกแบบหรือการประดิษฐ์เครื่องมือเพื่อใช้สร้างหรือวิเคราะห์ วัสดุ ในระดับที่เล็กมาก ๆ เช่น การจัดอะตอมและโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างถูกต้องแม่นยำ ส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุหรืออุปกรณ์มีคุณสมบัติพิเศษขึ้นไม่ว่าทางด้าน ฟิสิกส์ เคมี หรือชีวภาพ และสามารถนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์ได้ ในปัจจุบันการที่เราสามารถควบคุมและสร้างวัสดุระดับนาโนเมตร ได้เปิดโอกาสในการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ที่ไม่เคยคาดคิดมาก่อนว่าจะเป็นไปได้ในอดีต (Moon et al, 2006) วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร(nanocomposite) ของโพลิเมอร์คือการผสมวัสดุที่มีอย่างน้อย 1 มิติที่มีขนาดระดับนาโนเมตร (<100 nm) กับโพลิเมอร์ วัสดุนาโนเมตรนี้ได้แก่ นาโนฟิวเลอร์ อณูคานาโน เป็นต้น วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรนี้จะมีค่าความแข็งแรงทนทาน ความทนทานต่อ อุณหภูมิ ต่อไฟ มากกว่าตัวโพลิเมอร์ที่ไม่ได้ผสม นอกจากนี้วัสดุนาโนเมตรเพียงแค่ 1-5% ที่ผสม เข้าไปในโพลิเมอร์ก็สามารถเพิ่มคุณภาพของโพลิเมอร์ได้อย่างมากเนื่องจากปริมาณพื้นที่ผิวที่มหาศาล ของวัสดุนาโนเมตร (Kamel, 2007) และหากวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรนี้มีส่วนผสมของโพลิเมอร์จากธรรมชาติก็จะถูกเรียกว่าไบโอนาโนคอมโพสิต (bionanocomposite)



ภาพที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส

เซลลูโลสจัดว่าเป็นสารโพลิเมอร์ธรรมชาติที่มีจำนวนมากที่สุดในโลก เนื่องจากเป็นองค์ประกอบหลักของเซลล์พืชทุกชนิด นอกจากนี้เซลลูโลสยังสามารถพบได้ในสัตว์ แบคทีเรีย และมีบางชนิดอีกด้วย เซลลูโลสเป็นโพลิเมอร์สายยาวที่ประกอบด้วยกลูโคสโมเลกุลที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะระหว่าง ออกซิเจนอะตอมของน้ำตาลกลูโคส (β -1,4-glycosidic bond หรือเรียกว่า glycosidic oxygen bridges) (ภาพที่ 1) ซึ่งเซลลูโลสจากต้นไม้จะมีค่า degree of polymerization ประมาณ 10000 (Sjostrom, 1993) มนุษย์ได้นำเซลลูโลสมาใช้ในชีวิตประจำวันตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน เช่น อาหาร เสื้อผ้า กระดาษ

เฟอร์นิเจอร์ เครื่องเรือน ยา เครื่องสำอาง และงานอุตสาหกรรม ในปัจจุบันการศึกษาการใช้ประโยชน์จากเซลลูโลสซึ่งเป็นไบโอโพลิเมอร์ที่สามารถสร้างทดแทนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมจึงเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาการผลิตและการใช้ประโยชน์จากนาโนเซลลูโลสซึ่งในปัจจุบันนาโนเซลลูโลสสามารถผลิตได้จากหลายกรรมวิธี หนึ่งในนั้นคือวิธี acid hydrolysis ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการผลิตผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose nanowhiskers) นอกจาก acid hydrolysis แล้ว ผลึกนาโนเซลลูโลสยังสามารถเตรียมได้จากวิธีอื่นได้แก่ การ shearing หรือ การใช้ high-pressure homogenizing, การใช้เอนไซม์ย่อย, วิธีการสังเคราะห์และelectrospinning เป็นต้น ปัจจุบันนาโนเซลลูโลสสามารถผลิตได้จากพืช สัตว์ และแบคทีเรีย ลักษณะและขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลสนั้นจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับวัตถุดิบที่นำมาเตรียม ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 1 (Beck-Candanedo et al, 2005)

ตารางที่ 1 ลักษณะและขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากแหล่งเซลลูโลสประเภทต่าง ๆ

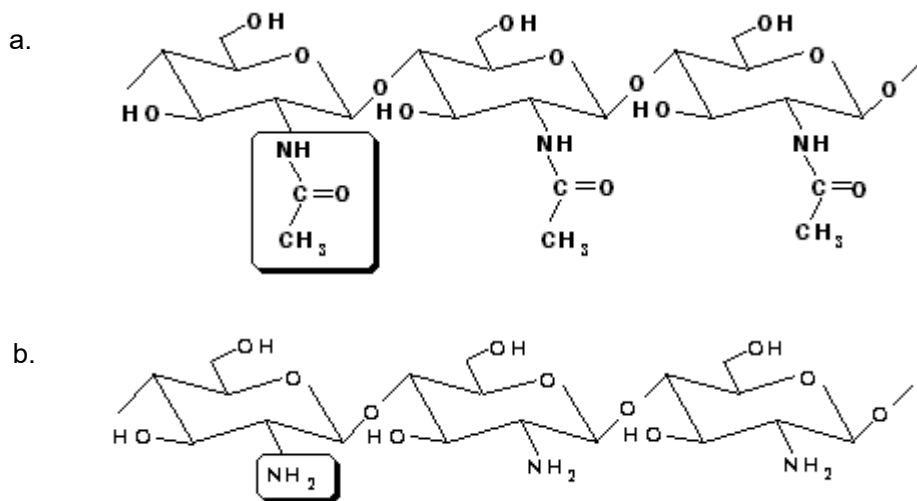
แหล่งที่มาของเซลลูโลส (Cellulose Source)	ความยาว (Length)	เส้นผ่านศูนย์กลาง (Diameter)	Aspect ratio (Length/Diameter)
เพรียงหัวหอม (Tunicate)	100 nm - microns	10 – 20 nm	5 to >100
สาหร่าย (Algal (Valonia))	> 1000 nm	10 – 20 nm	50 to >100
แบคทีเรีย (Bacterial)	100 nm - microns	5 – 10 nm	2 to >100
ฝ้าย (Cotton)	200 – 350 nm	5 nm	20 - 70
เนื้อไม้ (Wood)	100 – 300 nm	3 – 5 nm	20 - 50

โดยทั่วไปผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากต้นไม้จะมีความยาวประมาณ 100-300 nm และความกว้างประมาณ 3-10 nm (Elazzouzi-Hafraoui et al, 2008) ค่า modulus ของผลึกนาโนเซลลูโลสประมาณ 138-167 GPa (Nishino et al, 1995) เนื่องจากคุณสมบัติทางกายภาพที่โดดเด่นของนาโนเซลลูโลสที่มีความแข็งแรงประมาณ 25% ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotube) และข้อได้เปรียบทางด้านราคาซึ่งมีราคาถูก จึงทำให้ผลึกนาโนเซลลูโลสเป็นที่สนใจที่จะนำไปผสมกับโพลิเมอร์ชนิดต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นโพลิเมอร์สังเคราะห์เช่น poly(S-co-BuA), PVC, polypropylene, waterborne epoxy และ poly(oxyethylene) หรือโพลิเมอร์ธรรมชาติเช่น PHO, แป้ง, silk fibroin และcellulose acetate butyrate (CAB) เพื่อสร้างเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร (nanocomposite) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงหรือสร้างคุณสมบัติพิเศษให้แก่โพลิเมอร์นั้นๆ (Samir et al, 2005) และหากเปรียบเทียบกับฟิวเลอร์(filler) ที่เป็นสารอนินทรีย์ นาโนเซลลูโลสซึ่งเป็นเส้นใยธรรมชาติมีข้อได้เปรียบดังนี้ เช่น สามารถสร้างทดแทน

ได้ มีจำนวนมาก เป็นวัตถุดิบที่ไม่ใช่อาหาร ใช้พลังงานต่ำในการผลิต ราคาถูก ความหนาแน่นต่ำ ความแข็งแรงสูง และสามารถดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลสได้ เป็นต้น (Kamel, 2007) นอกจากนี้นาโนเซลลูโลสยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอื่นๆอีก เช่น ด้านการแพทย์ ด้านวัสดุบรรจุภัณฑ์ และด้านเครื่องสำอางค์ เป็นต้น (Hubbe et al, 2008)

ในปัจจุบันวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรได้เริ่มนำมาเป็นวัตถุดิบในการเตรียมนาโนเซลลูโลส ที่นิยมศึกษากันมากคือ ฝ้าย นอกจากนี้ยังศึกษาเศษเหลือจากพืชชนิดอื่นอีกเช่น ฟางข้าวสาเลิ มัันฝรั่ง ป่าน กล้วย sisal และ swede root (Hubbe et al, 2008) สำหรับฟางข้าวและชานอ้อยนั้น เมื่อปี 2007 El-Sakhawy และคณะได้ทำการศึกษากการเตรียมและคุณสมบัติของจุลผลึกเซลลูโลส (microcrystalline cellulose) จากฟางข้าวและชานอ้อยด้วยวิธีการ hydrolysis ด้วยกรด (El-Sakhawy et al, 2007) และในปี 2008 ก็ได้มีการศึกษาการสกัด cellulose microfibrils จากชานอ้อยโดยใช้กระบวนการ homogenization และตามด้วย hydrolysis ด้วยกรด (Bhattacharya et al, 2008) และเมื่อเร็วนี้ๆ Abe และคณะ สามารถเตรียมเส้นใยเซลลูโลสขนาดนาโนเมตร (cellulose nanofiber) ของฟางข้าวได้โดยวิธีการ one-time grinding (Abe et al, 2009) จะเห็นได้ว่าจนถึงปัจจุบันยังไม่มีมีการศึกษาการเตรียมและคุณสมบัติของผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose whiskers) จากฟางข้าวและชานอ้อยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในการสร้างวัสดุเชิงประกอบขนาดนาโนเมตร ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเป็นครั้งแรกที่ทำการศึกษากการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อย

นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังนำผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่เตรียมได้ไปใช้ในการเสริมแรงให้แก่ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบขนาดนาโนเมตรของไคโตซาน ไคโตซาน คือ อนุพันธ์ของไคตินที่ตัดเอาหมู่ acetyl ของน้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine (เรียกว่า deacetylation คือ เปลี่ยนน้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine เป็น glucosamine) ออกตั้งแต่ 50% ขึ้นไป และมีสมบัติละลายได้ในกรดอ่อน โดยไคตินเป็นโพลิเมอร์ธรรมชาติ ที่พบเป็นองค์ประกอบของเปลือกแข็งที่หุ้มเซลล์ของรา ยีสต์ และจุลินทรีย์หลายชนิด หรือพบเป็นโครงสร้างแข็งของสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง จำพวกแมลง กุ้ง ปู ปลาหมึก เป็นต้น โครงสร้างทางเคมีของไคตินและไคโตซานแสดงดังภาพที่ 2 ปกติแล้วไคโตซานที่ได้จะมีส่วนผสมของ น้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine และ glucosamine อยู่ในสายโพลิเมอร์เดียวกัน ซึ่งระดับการจัดหมู่ acetyl (หรือเปอร์เซ็นต์การเกิด deacetylation) นี้ มีผลต่อสมบัติและการทำงานของไคโตซาน นอกจากนี้น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานบอกถึงความยาวของสายไคโตซาน ซึ่งมีผลต่อความหนืด เช่น ไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีสายยาวและสารละลายมีความหนืดมากกว่าไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็นต้น ดังนั้น การนำไคโตซานไปใช้ประโยชน์จะต้องพิจารณาทั้งเปอร์เซ็นต์การเกิด deacetylation และน้ำหนักโมเลกุล



ภาพที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของ a. ไคติน และ b. ไคโตซาน

ไคโตซานสามารถนำมาใช้งานได้แพร่หลาย ทั้งด้านวัสดุทางการแพทย์และเภสัช ด้านสิ่งแวดล้อม ด้านการเกษตร ด้านอุตสาหกรรมกระดาษ ด้านบำบัดน้ำเสีย นอกจากนี้ในอุตสาหกรรมอาหารมีความเป็นไปได้ที่จะใช้ฟิล์มที่เตรียมจากไคโตซานเป็นวัสดุห่อหุ้มอาหาร หรือยืดอายุของผลไม้ได้เนื่องจากมีคุณสมบัติในการต่อต้านจุลินทรีย์ (Dutta et al, 2009) แต่เนื่องจากฟิล์มของไคโตซานนั้นยังมีความทนต่อแรงดึงและความยืดหยุ่นต่ำ ในปัจจุบันได้มีรายงานว่า การเสริมแรงให้แก่ฟิล์มของไคโตซานสามารถทำได้โดยการใช้ผลิตภัณฑ์นาโนเมตรของไคตินซึ่งเป็นอนุพันธ์ของเซลลูโลส (Chitin whiskers) เป็นตัวเสริมแรง (Sriupayo et al, 2005 และ Shelma et al, 2008) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะเป็นครั้งแรกในการนำผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร (ฟางข้าวและชานอ้อย) มาใช้ประโยชน์ในการเสริมแรงให้แก่ฟิล์มของไคโตซาน ส่วนในด้านการแพทย์ ในต่างประเทศได้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง โดยใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตผิวหนังเทียม เพื่อใช้ในการรักษาแผลผ่าตัดและไฟไหม้ ซึ่งจะช่วยให้แผลหายเร็วขึ้น ทำผลิตภัณฑ์ตกแต่งแผล ซึ่งข้อดีของมันก็คือจะไม่มีปฏิกิริยาต่อต้านร่างกาย และจะสลายตัวอย่างช้า ๆ เป็นคาร์โบไฮเดรตและถูกดูดซับในร่างกาย (Kumar, 2000)

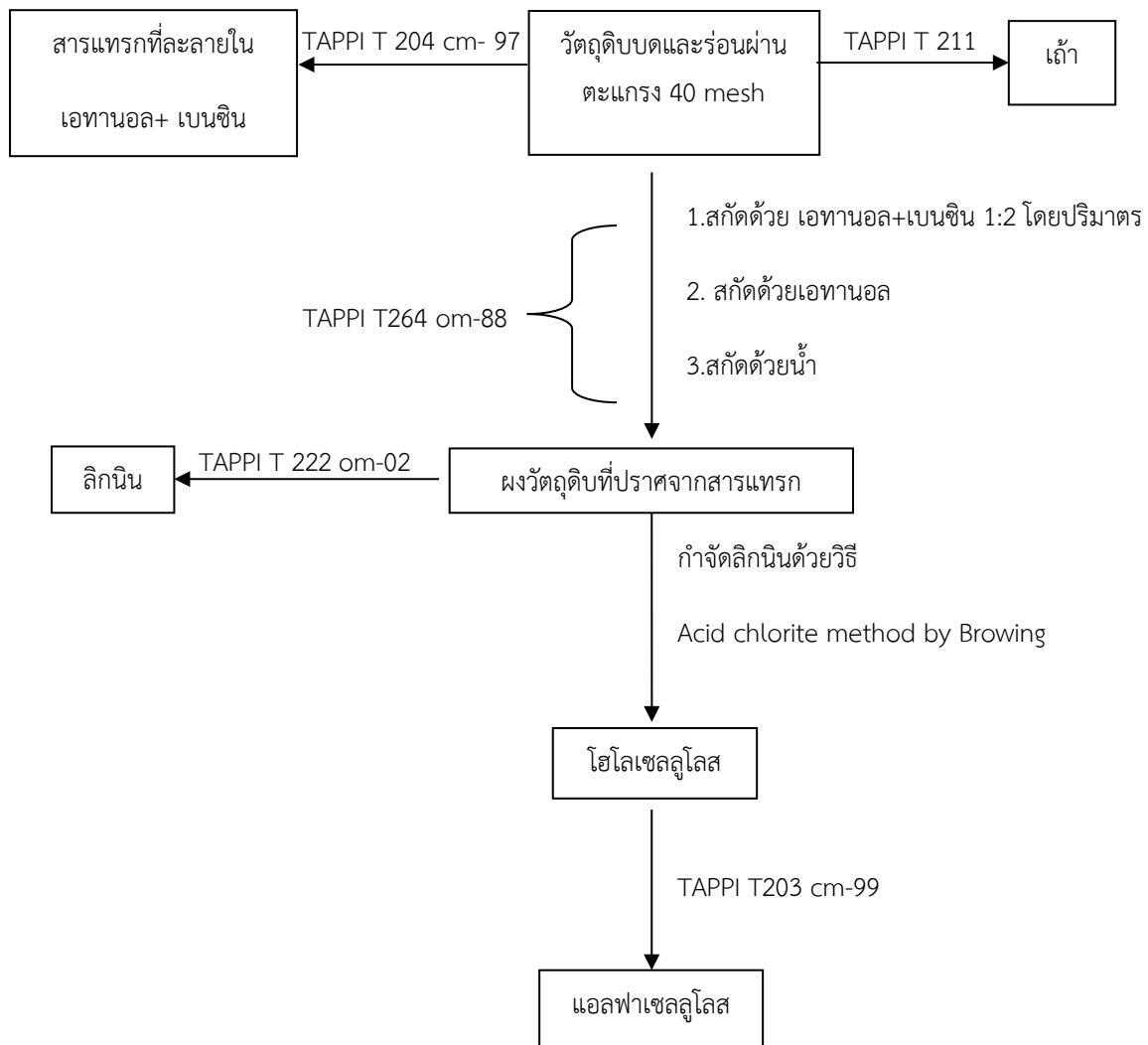
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. ศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตนาโนเซลลูโลสจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร(ฟางข้าวและชานอ้อย)เพื่อเพิ่มมูลค่าให้แก่ฟางข้าวและชานอ้อย
2. ศึกษาหากระบวนการที่เหมาะสมในการนำฟางข้าวและชานอ้อยมาผลิตผลึกนาโนเซลลูโลส
3. วิเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติของผลึกนาโนเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยที่เตรียมได้จากแต่ละกระบวนการ
4. ศึกษาการเตรียมฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรระหว่างไคโตซานกับผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อย
5. วิเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรระหว่างไคโตซานกับผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อย

บทที่ 2 วิธีการวิจัย

2.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบและเส้นใยเซลลูโลสที่เตรียมได้จากฟางข้าวและชานอ้อย

องค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบฟางข้าวและชานอ้อยจะถูกทำการวิเคราะห์ตามวิธีมาตรฐานของ TAPPI Standards Method ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบที่ทำการวิเคราะห์คือปริมาณสารแทรกเถ้า โอลิโกเซลลูโลส แอลฟาเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ดังรายละเอียดขั้นตอนการวิเคราะห์ดังแสดงในภาพที่ 3 สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยเซลลูโลสที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ ที่ทำการวิเคราะห์คือปริมาณโอลิโกเซลลูโลส แอลฟาเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน



ภาพที่ 3 ขั้นตอนการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (Anonymous, 2002-2003 และ Browning, 1967)

2.2 การสกัดเส้นใยเซลลูโลสจากวัตถุดิบฟางข้าวและชานอ้อย

ในกระบวนการนี้ วัตถุดิบฟางข้าวและชานอ้อยที่ผ่านการบดด้วยเครื่องบด Wiley mill โดยใช้ตะแกรงขนาด 20 mesh แล้ว จะถูกนำไปทำการศึกษาการสกัดเส้นใยเซลลูโลส โดยใช้กรรมวิธีที่ศึกษามี 2 วิธี คือ 1.การเตรียมด้วยวิธี alkaline-oxygen/organosolv 2.การเตรียมโดยการต้มด้วย alkaline และฟอกด้วย NaClO_2 ดังรายละเอียดด้านล่าง

2.2.1 การสกัดเส้นใยเซลลูโลสด้วยวิธี alkaline-oxygen/organosolv

เริ่มจากการนำวัตถุดิบที่ผ่านการบดแล้วไปต้มด้วยน้ำ โดยอัตราส่วนของน้ำต่อวัตถุดิบคือ 10:1 เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำมาบีบน้ำออกให้หมด แล้วนำไปใส่ใน oxygen parr reactor (ภาพที่ 4) โดยกระทำต่อวัตถุดิบด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยอัตราส่วนของสารละลายต่อวัตถุดิบคือ 5:1 และอัดออกซิเจนเข้าไปที่ความดัน 7 Kg/cm^2 ตามอุณหภูมิและเวลาที่ต้องการ โดยสภาวะที่ใช้ศึกษาในขั้นตอน alkaline-oxygen ประกอบด้วย 3 สภาวะดังนี้

สภาวะที่ 1 :

โซเดียมไฮดรอกไซด์ 10% (% โดยน้ำหนักวัตถุดิบอบแห้ง) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 120 นาที (ทำ 2 ซ้ำ)

สภาวะที่ 2 :

ครั้งที่ 1 กระทำด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10% (% โดยน้ำหนักวัตถุดิบอบแห้ง) อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 120 นาที

ครั้งที่ 2 กระทำด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5% (% โดยน้ำหนักวัตถุดิบอบแห้ง) อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 120 นาที

สภาวะที่ 3 :

ครั้งที่ 1 กระทำด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10% (% โดยน้ำหนักวัตถุดิบอบแห้ง) อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 120 นาที

ครั้งที่ 2 กระทำด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5% (% โดยน้ำหนักวัตถุดิบอบแห้ง) อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที



ภาพที่ 4 เครื่อง oxygen parr reactor

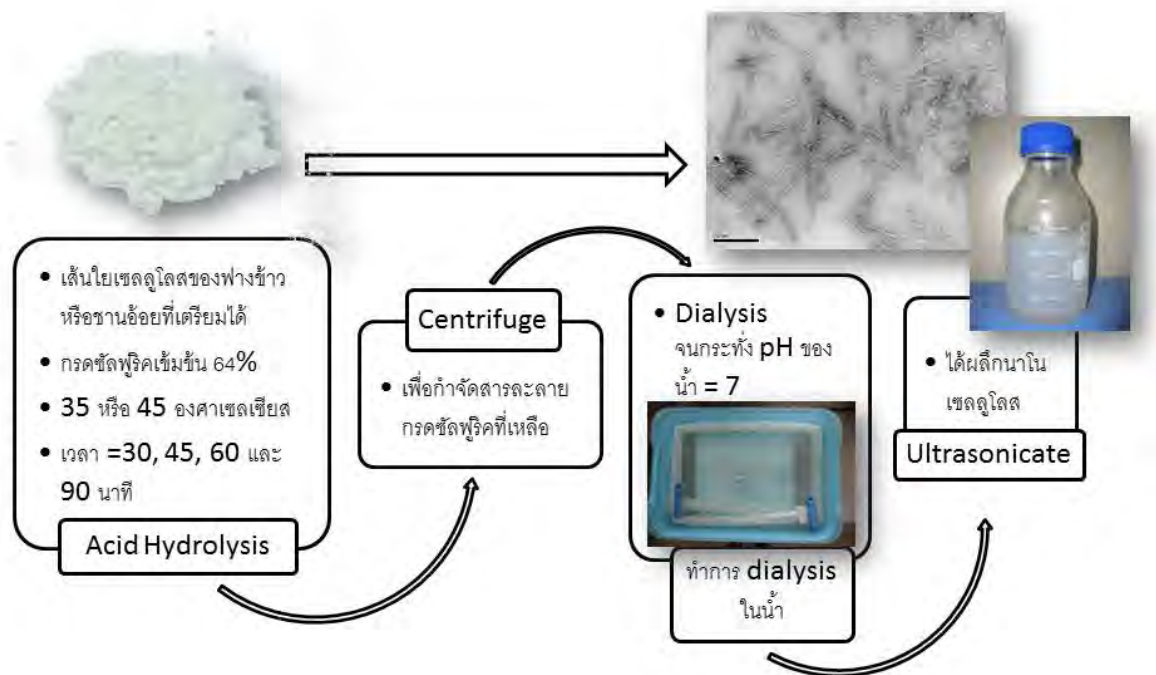
จากนั้นล้างเส้นใยที่ได้ด้วยน้ำ แล้วนำไปตากให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เพื่อนำเส้นใยที่ได้ส่วนหนึ่งไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีและนำอีกส่วนไปทำการฟอกด้วยวิธีออร์แกนโนโซล (organosolv) เพื่อเตรียมเส้นใยเซลลูโลสบริสุทธิ์ โดยวิธีออร์แกนโนโซลนั้นเริ่มโดยการนำเส้นใยที่ได้จากกระบวนการข้างต้นมาต้มด้วย 80%CH₃COOH-65%HNO₃ (10/1, v/v) โดยใช้อัตราส่วนเส้นใยต่อกรดคือ 1:10 ที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นล้างเส้นใยเซลลูโลสที่ได้ด้วย 95% เอทานอล ตามด้วยน้ำกลั่น และล้างด้วยเอทานอลอีกครั้งเพื่อกำจัดกรดในตริกที่เหลืออกให้หมด จากนั้นนำเส้นใยเซลลูโลสที่ได้ไปตากให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เพื่อนำเส้นใยเซลลูโลสไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีและนำไปใช้งานในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสต่อไป

2.2.2 การสกัดเส้นใยเซลลูโลสด้วยวิธีแบบดั้งเดิมโดยการต้มด้วย alkaline และฟอกด้วย NaClO₂

เริ่มจากการนำวัตถุดิบที่ผ่านการบดแล้วไปกระทำด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 16% (% โดยน้ำหนักวัตถุดิบอบแห้ง) โดยอัตราส่วนของสารละลายต่อวัตถุดิบคือ 8:1 และ 15:1 สำหรับฟางข้าวและชานอ้อย ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นล้างเส้นใยที่ได้ด้วยน้ำ แล้วนำไปตากให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เพื่อนำเส้นใยที่ได้ส่วนหนึ่งไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีและนำอีกส่วนไปทำการฟอกด้วยสารละลาย NaClO₂ เข้มข้น 0.7% (% w/v) ในสารละลาย acetate buffer (เตรียมจาก NaOH 27 กรัม และ glacial acetic acid 75 มิลลิลิตร และเติมน้ำให้ได้ 1 ลิตร) โดยอัตราส่วนระหว่างเส้นใยและสารละลายคือ 1:19 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำทั้งหมด 2 ข้ำ จากนั้นล้างเส้นใยเซลลูโลสที่ได้ด้วยน้ำกลั่น และนำเส้นใยเซลลูโลสที่ได้ไปตากให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เพื่อนำเส้นใยเซลลูโลสไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีต่อไป

2.3 การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากเส้นใยเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อย

ผลึกนาโนเซลลูโลสเตรียมโดยการนำเส้นใยเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยที่สกัดได้จากกระบวนการ alkaline-oxygen/organosolv มาทำการศึกษาการผลิตผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose nanowhiskers) โดยวิธีการ acid hydrolysis (Bondeson et al, 2006) โดยการต้มเส้นใยเซลลูโลสในกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ที่ความเข้มข้น 64% โดยการแปรผันอุณหภูมิ 2 ระดับ คือ 45 °C และ 35 °C และทำการแปรผันเวลาในการต้ม 4 ระดับ คือ 30, 45, 60 และ 90 นาที ซึ่งขั้นตอนในการเตรียมแสดงไว้โดยสรุปในภาพที่ 5 จากนั้นได้นำผลึกนาโนเซลลูโลสในแต่ละสภาวะที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้ในแต่ละสภาวะเพื่อเปรียบเทียบหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลส



ภาพที่ 5 ขั้นตอนในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose nanowhiskers)

2.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ (characterization) ของผลึกนาโนเซลลูโลส

2.4.1 การศึกษาความเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันของวัตถุดิบ เส้นใยเซลลูโลส และผลึกนาโนเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยโดย Fourier Transform Infrared

Spectroscopy (FT-IR)

ตัวอย่างผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จะถูกนำมาวัดด้วยเครื่อง FT-IR (Nicolet IR200, Thermo Electron Corp., USA) (ภาพที่ 6) โดยใช้เทคนิค Attenuated Total Reflectance (ATR) และใช้ crystal เป็นเพชร (diamond crystal) โดยสแกนในช่วง $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ และ resolution ที่ 4 cm^{-1} ในการวิเคราะห์นี้วัตถุดิบและเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากกระบวนการ alkaline-oxygen/organosolv ได้ถูกนำมาวัดด้วยเครื่อง FT-IR เช่นกัน เพื่อเปรียบเทียบกับ FTIR-spectrum ที่วัดได้จากผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้



ภาพที่ 6 เครื่อง FT-IR (Nicolet IR200, Thermo Electron Corp., USA)

2.4.2 การศึกษา %crystallinity index ของผลึกนาโนเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยโดย X-ray diffractometry (XRD)

ตัวอย่างในรูปผงของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometry (XRD) โดยวัดด้วยเครื่อง Phillips X-ray diffractometer รุ่น X'Pert และ diffraction patterns ของตัวอย่างวัดโดยใช้ $\text{Cu-K}\alpha$ radiation (ความยาวคลื่น 0.154 nm) ที่ 40 kV และ 30 mA โดยวัดที่มุม $2\theta = 5^\circ - 40^\circ$, step size = 0.02° และ scan speed = $0.02^\circ/\text{s}$

- ในกรณีที่อยู่ในรูป Cellulose I %crystallinity index คำนวณจาก

$$\% \text{crystallinity index} = \frac{[I_{002} - I_{\text{am}}]}{I_{002}} \times 100$$

เมื่อ I_{002} คือค่า intensity ของ 002 peak (peak ที่ประมาณ $2\theta = 22^\circ$) และ

I_{am} คือค่า intensity ของ peak ที่ประมาณ $2\theta = 18^\circ$

- ในกรณีที่อยู่ในรูป Cellulose II %crystallinity index คำนวณจาก

$$\% \text{crystallinity index} = \frac{\text{the integral intensity of crystalline portions}}{\text{the total intensity of the sample over a range of } 2\theta = 5^\circ - 40^\circ} \times 100$$

2.4.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัตถุดิบ และเส้นใยเซลลูโลสที่เตรียมได้จากฟางข้าว และชานอ้อยโดย scanning electron microscopy (SEM)

วัตถุดิบและเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้จากชั้นต่าง ๆ จะถูกนำมาถ่ายภาพเพื่อดูลักษณะโดยรวมของตัวอย่าง ทั้งนี้ตัวอย่างจะถูกนำมาเคลือบทอง (gold coating) ด้วยเครื่อง vacuum sputter coater ก่อน จากนั้นลักษณะสัณฐานวิทยาของผิวตัวอย่างจะถูกถ่ายภาพด้วยเครื่อง scanning electron microscopy (Jeol Instruments, Tokyo, Japan รุ่น JSM 5600 LV) โดยใช้ accelerating voltage ที่ 10 kV

2.4.4 การศึกษาภาพโครงสร้างและขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลสโดยเทคนิค transmission electron microscopy (TEM)

ในขั้นตอนนี้ผลึกนาโนเซลลูโลสจะถูกนำมาถ่ายภาพเพื่อศึกษาภาพโครงสร้างของผลึกนาโนเซลลูโลสโดยใช้เครื่อง transmission electron microscope (Joel Instruments, Tokyo, Japan รุ่น JEM-1230) โดยใช้ acceleration voltage ที่ 80 kV โดยในการเตรียมตัวอย่างเพื่อถ่ายภาพนั้น ผลึกนาโนเซลลูโลสที่เก็บอยู่ที่รูป aqueous suspension จะถูกนำมาเจือจางให้ได้ความเข้มข้น 0.05 %w/v แล้วนำไปเตรียมตัวอย่างเพื่อถ่ายภาพ TEM โดยตัวอย่างที่จะไปถ่ายภาพ TEM ต้องผ่านการย้อมสีด้วยสารละลาย 2% uranyl acetate เพื่อให้ภาพที่ถ่ายได้ชัดเจนขึ้น นอกจากนี้จาก

ภาพถ่าย TEM ที่ได้จะนำไปวิเคราะห์หาขนาด (ความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลาง) ของผลึกนาโนเซลลูโลสโดยใช้โปรแกรม image analysis (Image J)

2.5 การเตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส (Chitosan nanocomposite films)

การเตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสทำได้ เริ่มจากการเตรียมสารละลายไคโตซานเข้มข้น 2 wt% (ในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 2% (v/v)) จากนั้นนำสารละลายไคโตซานไปผสมกับผลึกนาโนเซลลูโลส โดยแปรผันปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากฟางข้าวหรือชานอ้อยดังนี้ 5 10 15 20 และ 25 wt% (โดยปริมาณของแข็งทั้งหมดเท่ากับ 1.5 wt%) จากนั้นกวนให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำสารผสมที่ได้เทลงบนถาดอะคริลิกที่มีการขึ้นขอบ นำสารผสมดังกล่าวไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นลอกแผ่นฟิล์มออกจากถาดอะคริลิก ได้แผ่นฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 30-50 ไมโครเมตร นำแผ่นฟิล์มที่ได้ไปเก็บไว้ในตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้น ที่อุณหภูมิ 23 ± 2 องศาเซลเซียส และ ความชื้นสัมพัทธ์ (relative humidity, RH) เท่ากับ $50 \pm 5\%$ เพื่อรอทดสอบต่อไป

2.6 การวิเคราะห์ตรวจสอบฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส

2.6.1 การตรวจสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส

สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสปริมาณต่างๆ ตรวจสอบโดยเครื่อง Universal Testing Machine ตามวิธีที่ดัดแปลงมาจากวิธีมาตรฐาน ASTM D 882

สำหรับสภาวะที่ใช้ในการทดสอบเป็นดังนี้ ระยะห่างระหว่างตัวยึดบนและล่าง (grip separation) 50 มิลลิเมตร และความเร็วในการทดสอบเป็น 5 มิลลิเมตรต่อนาที ขนาดของฟิล์มที่ใช้ทดสอบเท่ากับ $15 \times 150 \text{ mm}^2$ ความหนาของฟิล์ม 30-50 ไมโครเมตร ทำการทดลองตัวอย่างละ 5-10 ซ้ำ โดยฟิล์มที่ใช้ทดสอบจะถูกทำการปรับสภาวะในตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้น ที่อุณหภูมิ 23 ± 2 องศาเซลเซียส และ ความชื้นสัมพัทธ์ (relative humidity, RH) เท่ากับ $50 \pm 5\%$ เป็นเวลาอย่างน้อย 2 วันก่อนทำการทดสอบ

2.6.2 การตรวจสอบอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส

การตรวจสอบอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำ (water vapor transmission rate, WVTR) ของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสปริมาณต่าง ๆ นั้นทำตามวิธี Water Method ที่ดัดแปลงมาจากวิธีมาตรฐาน ASTM E 96 ซึ่งมีรายละเอียดโดยย่อดังนี้ ตัดฟิล์มตัวอย่างเป็นวงกลมให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7.5 เซนติเมตร จากนั้นนำไปวางบนปากถ้วยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 6.5 เซนติเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 6.3 เซนติเมตร และบรรจุน้ำกลั่นประมาณ 10 มิลลิเมตร จากนั้นวางวงแหวนโลหะลงไปกับแผ่นฟิล์มตัวอย่าง แล้ววางแท่นกดลงบนวงแหวนเพื่อไม่ให้วงแหวนเคลื่อนที่ จากนั้นเทซีฟี่งที่ห่อหุ้มละลายลงรอบ ๆ ขอบถ้วยด้านนอกจนเต็ม เมื่อซีฟี่งแข็งตัวนำแท่นกดออกจากวงแหวน นำถ้วยที่ได้ไปชั่งน้ำหนัก แล้วนำไปใส่ในตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้นที่ตั้งค่าอุณหภูมิไว้ที่ 23 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ (RH) ที่ 50 % บันทึกน้ำหนักของถ้วยทุกชั่วโมงในช่วง 6 ชั่วโมงแรก จากนั้นบันทึกอีกครั้งที่เวลา 24 ชั่วโมง นำค่าน้ำหนักที่บันทึกได้ไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักและเวลา เพื่อนำไปคำนวณค่า WVTR ต่อไป

2.6.3 การศึกษาความเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

ตัวอย่างฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จะถูกนำมาวัดด้วยเครื่อง FT-IR (PerkinElmer (Spectrum One)) โดยการเตรียมตัวอย่างแบบ KBr-disc คือการนำตัวอย่างปริมาณ 2 มิลลิกรัม มาผสมกับ KBr powder 80-100 มิลลิกรัม แล้วทำการบด จากนั้นทำการอัดเป็นแผ่น โดยใช้ชุดอัดแล้วทำการอัดด้วย hydrolic press แล้วนำ KBr-disc ที่เตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR โดยสแกนในช่วง $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ และ resolution ที่ 4 cm^{-1}

2.6.4 การศึกษาฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสโดย X-ray diffractometry (XRD)

ตัวอย่างในรูปผงฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometry (XRD) โดยวัดด้วยเครื่อง X-Ray diffractometer

(Bruker AXS Model D8 Discover) โดย diffraction patterns ของตัวอย่างวัดโดยใช้ Cu-K α radiation (wavelength 0.154 nm) ที่ 40 kV และ 40 mA โดยวัดที่มุม $2\theta = 5^\circ - 40^\circ$, step size = 0.02°/step และ scan speed = 0.5 sec/step

2.6.5 การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้โดย scanning electron microscopy (SEM)

ฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสปริมาณต่างๆ จะถูกนำมาถ่ายภาพเพื่อดูลักษณะพื้นผิวโดยรวมของตัวอย่าง ทั้งนี้ตัวอย่างจะถูกนำมาเคลือบทอง (gold coating) ด้วยเครื่อง vacuum sputter coater ก่อน จากนั้นลักษณะสัณฐานวิทยาของผิวตัวอย่างจะถูกถ่ายภาพด้วยเครื่อง scanning electron microscopy (Phillips รุ่น XL30) โดยใช้ accelerating voltage ที่ 13 kV

บทที่ 3 ผลและวิจารณ์

3.1 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุบิฟางข้าวและชานอ้อย

ผลองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุบิฟางข้าวและชานอ้อยแสดงในตารางที่ 2 พบว่าวัตถุบิฟางข้าวมีปริมาณสารแทรก ลิกนิน แอลฟาเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และเถ้า ดังนี้ 18.45 22.15 37.21 27.59 และ 13.36 (ร้อยละของน้ำหนักวัตถุบิอบแห้ง) ตามลำดับ วัตถุบิชานอ้อยมีปริมาณสารแทรก ลิกนิน แอลฟาเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และเถ้า ดังนี้ 14.91 18.93 37.11 31.57 และ 1.37 (ร้อยละของน้ำหนักวัตถุบิอบแห้ง) ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าฟางข้าวและชานอ้อยมีปริมาณแอลฟาเซลลูโลสใกล้เคียงกันคือประมาณ 37% ฟางข้าวมีปริมาณลิกนินสูงกว่าชานอ้อยเล็กน้อย และจะสังเกตเห็นว่าฟางข้าวมีปริมาณเถ้า (สารอนินทรีย์) สูงมาก ทั้งนี้เนื่องจากในฟางข้าวนี้มีปริมาณซิลิกาอยู่สูง (Reddy and Yang, 2005)

ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีของวัตถุบิฟางข้าวและชานอ้อย

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (% โดยน้ำหนักวัตถุบิอบแห้ง)	
	ฟางข้าว	ชานอ้อย
รวมสารแทรก	18.45	14.91
- สารแทรกที่ละลายในเอทานอล-เบนซิน	4.61	6.79
- สารแทรกที่ละลายในเอทานอล	2.70	3.07
- สารแทรกที่ละลายในน้ำร้อน	11.14	5.05
ลิกนิน	22.15	18.93
ไฮโดรเซลลูโลส	64.80	65.68
- แอลฟาเซลลูโลส	37.21	37.11
- เฮมิเซลลูโลส	27.59	31.57
เถ้า	13.36	1.37

3.2 การศึกษาการสกัดเส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อย

ในขั้นตอนนี้จะเป็นการศึกษาการสกัดเส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยเพื่อนำไปใช้เป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลส โดยในงานวิจัยนี้เราจะทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดเส้นใยเซลลูโลสด้วยวิธี alkaline-oxygen/organosolv ซึ่งเป็นวิธีที่เราได้พัฒนาขึ้นมาและเป็นวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าวิธีสกัดเส้นใยเซลลูโลสแบบดั้งเดิมโดยวิธีการต้มด้วย alkaline และฟอกด้วย NaClO_2 โดยในที่นี้เราได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติของเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ alkaline-oxygen/organosolv และที่ได้จากวิธีแบบดั้งเดิมด้วย

วิธีการ ขั้นตอน และสภาวะที่ใช้ในการสกัดเส้นใยเซลลูโลสจากทั้งสองวิธีได้แสดงรายละเอียดไว้ในแล้วในบทที่ 2 วิธีการวิจัย หัวข้อ 2.2 ซึ่งเส้นใยเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยที่สกัดได้ในแต่ละวิธี แต่ละสภาวะได้ถูกนำไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรเซลลูโลส แอลฟาเซลลูโลส และลิกนิน ดังแสดงในตารางที่ 3 เพื่อวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการ alkaline-oxygen/organosolv ซึ่งเป็นกระบวนการสกัดเส้นใยเซลลูโลสที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพื่อใช้ทดแทนการสกัดเส้นใยเซลลูโลสด้วยวิธีดั้งเดิม (การต้มด้วย alkaline และฟอกด้วย NaClO_2)

จากข้อมูลในตารางที่ 3 จะเห็นว่าปริมาณลิกนินในเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากฟางข้าวนั้นจะมีปริมาณที่สูงกว่าเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากชานอ้อยอยู่มาก ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณลิกนินในเส้นใยจากฟางข้าวมีปริมาณของสารซิลิกาที่อยู่ในฟางข้าวปะปนอยู่ด้วย เนื่องจากซิลิกาที่หลงเหลืออยู่ในเส้นใยไม่ละลายในกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในกระบวนการวิเคราะห์หาปริมาณลิกนิน นอกจากนี้จากผลการทดลองเห็นว่าเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้จากกระบวนการ alkaline-oxygen โดยใช้สภาวะที่ 1 และตามด้วยการฟอกโดยวิธี organosolv ให้ปริมาณแอลฟาเซลลูโลสน้อยกว่าเส้นใยที่ได้จากสภาวะอื่นๆ ทั้งนี้อาจเนื่องจากสภาวะที่ใช้ในขั้นตอน alkaline-oxygen นั้นรุนแรงเกินไปคือใช้ปริมาณ NaOH สูงเกินไป อีกทั้งควบคู่กับการกระทำที่อุณหภูมิสูง ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้ไม่เฉพาะเจาะจงที่การตัดสายลิกนินแต่เพียงอย่างเดียว แต่กลับไปทำปฏิกิริยาตัดสายเซลลูโลสบางส่วนด้วย ดังนั้นเมื่อลดปริมาณ NaOH ลงในสภาวะที่ 2 จึงทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้เฉพาะเจาะจงที่การตัดสายลิกนินมากขึ้น ไม่ทำปฏิกิริยาข้างเคียงกับสายเซลลูโลส จึงทำให้การกำจัดลิกนินในขั้นตอนนี้มีประสิทธิภาพขึ้น นอกจากนี้จะเห็นว่าเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้จากกระบวนการ alkaline-oxygen โดยใช้สภาวะที่ 2 และตามด้วยการฟอกโดยวิธี organosolv นั้นให้ปริมาณไฮโดรเซลลูโลส แอลฟาเซลลูโลส และลิกนิน ใกล้เคียงกับปริมาณในเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากวิธีแบบดั้งเดิมมากที่สุด โดยเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากการสกัดด้วยสภาวะนี้มีความบริสุทธิ์สูงโดยมีปริมาณลิกนินในเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากฟางข้าวและชานอ้อยเพียงแค่ 2.57% และ 0.48% ตามลำดับ ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดเส้นใยเซลลูโลสด้วยกระบวนการ

alkaline-oxygen/organosolv ในการทดลองนี้คือสภาวะที่ 2 เพื่อนำเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้จากสภาวะนี้ไปทำการศึกษาการเตรียมผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสต่อไป

ตารางที่ 3 แสดงปริมาณโอโลเซลลูโลส แอลฟาเซลลูโลส และลิกนิน ของเส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าว และชานอ้อยที่สกัดได้ในขั้นตอนต่างๆ

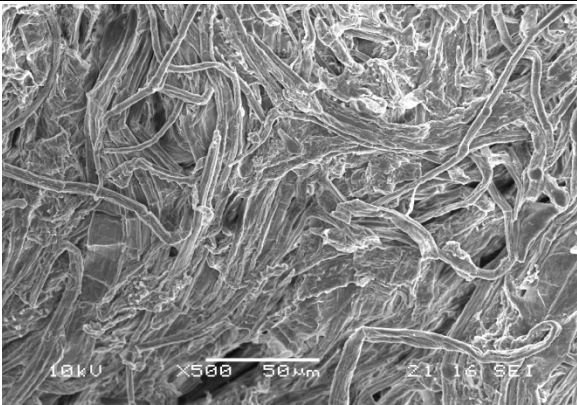
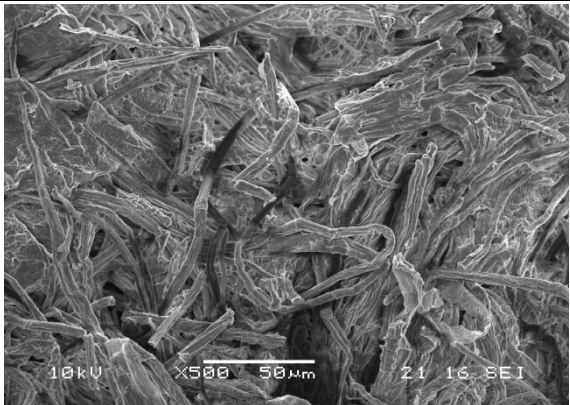
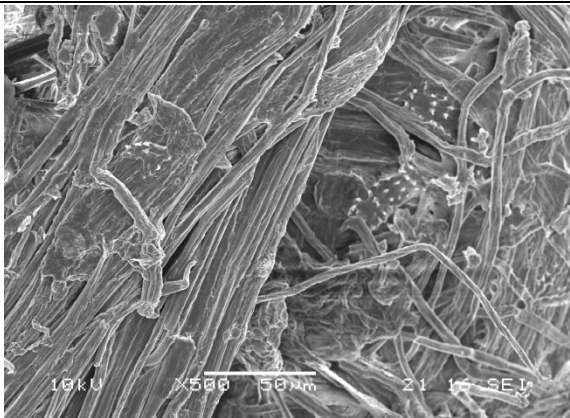
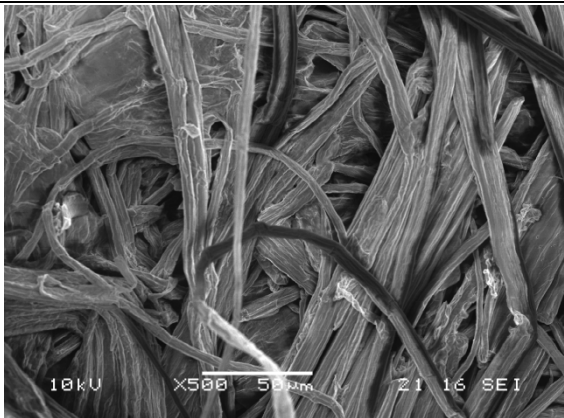
<u>ฟางข้าว</u>			
วิธี(ขั้นตอน)ที่ใช้สกัดเส้นใยเซลลูโลส	ปริมาณ (% โดยน้ำหนักเส้นใยเซลลูโลสอบแห้ง)		
	โอโลเซลลูโลส	แอลฟาเซลลูโลส	ลิกนิน
<u>วิธี alkaline-oxygen/organosolv</u>			
สภาวะที่ 1			
- ขั้นตอน alkaline-oxygen	89.61	64.27	2.87
- ขั้นตอน organosolv	90.63	47.44	1.78
สภาวะที่ 2			
- ขั้นตอน alkaline-oxygen	91.87	64.34	4.70
- ขั้นตอน organosolv	96.68	63.10	2.57
สภาวะที่ 3			
- ขั้นตอน alkaline-oxygen	89.28	63.20	5.89
- ขั้นตอน organosolv	96.47	66.59	4.95
<u>วิธี alkaline/NaClO₂</u>			
- ต้มด้วย alkaline	88.25	60.97	6.79
- หลังจากฟอกด้วย NaClO ₂	95.38	67.27	2.49

<u>ขาน้อย</u>			
วิธี(ขั้นตอน)ที่ใช้สกัดเส้นใยเซลลูโลส	ปริมาณ (% โดยน้ำหนักเส้นใยเซลลูโลสอบแห้ง)		
	ไฮโดรเซลลูโลส	แอลฟาเซลลูโลส	ลิกนิน
<u>วิธี alkaline-oxygen/organosolv</u>			
สภาวะที่ 1			
- ขั้นตอน alkaline-oxygen	93.64	64.76	0.94
- ขั้นตอน organosolv	94.04	56.93	0.21
สภาวะที่ 2			
- ขั้นตอน alkaline-oxygen	92.86	62.76	3.08
- ขั้นตอน organosolv	96.57	67.54	0.48
สภาวะที่ 3			
- ขั้นตอน alkaline-oxygen	88.62	59.80	3.98
- ขั้นตอน organosolv	93.50	64.53	0.59
<u>วิธี alkaline/NaClO₂</u>			
- ต้มด้วย alkaline	87.75	56.77	4.38
- หลังจากฟอกด้วย NaClO ₂	95.30	63.26	0.49

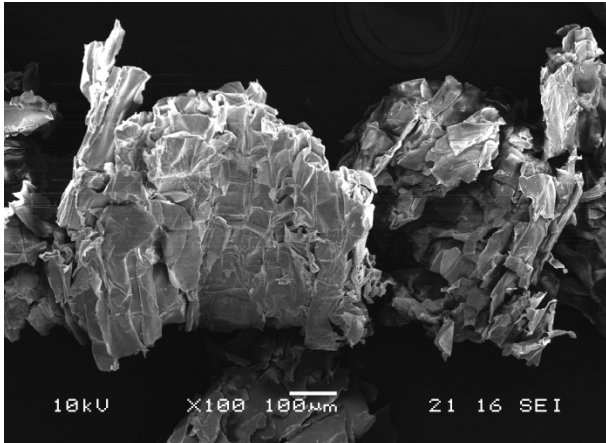
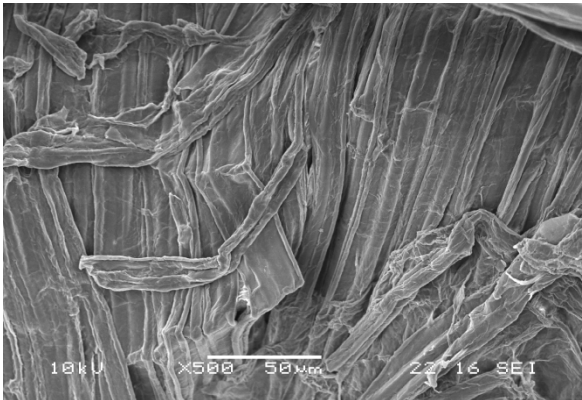
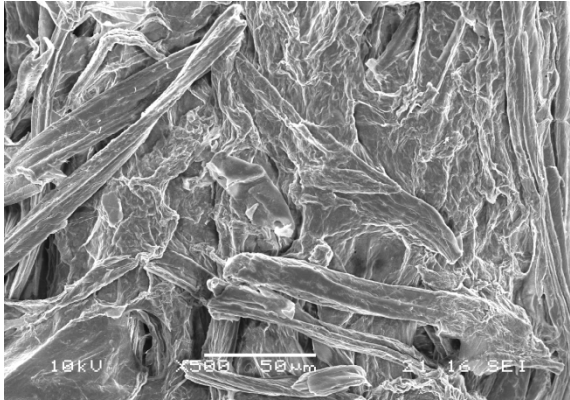
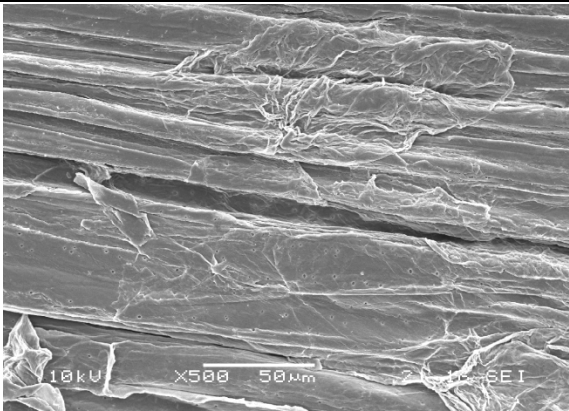
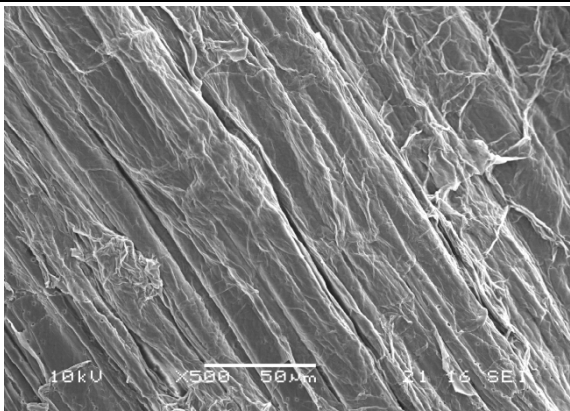
3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัตถุดิบและเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้โดย scanning electron microscope (SEM)

ในขั้นตอนนี้วัตถุดิบและเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดได้จากชั้นต่างๆจะถูกนำมาถ่ายภาพเพื่อดูลักษณะโดยรวมของตัวอย่างด้วยเครื่อง scanning electron microscopy ตารางที่ 4 และตารางที่ 5 แสดงภาพถ่ายสัณฐานวิทยาของผิวตัวอย่างโดย scanning electron microscopy (SEM) ของวัตถุดิบและเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากระบวนการต่างๆ ของฟางข้าวและชานอ้อยตามลำดับ จากภาพถ่ายในตารางจะเห็นว่าเมื่อวัตถุดิบผ่านกระบวนการ alkaline/oxygen หรือ ผ่านกระบวนการต้มด้วย alkaline จะถูกกระทำจนทำให้เส้นใยเซลลูโลสในวัตถุดิบที่เกาะตัวกันอยู่แตกตัวออกจากกันและสามารถมองเห็นเส้นใยได้ชัดเจนขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่ทำหน้าที่เป็นกาวเชื่อมระหว่างเส้นใยในพืชถูกกำจัดออกไปบางส่วนในกระบวนการ alkaline/oxygen หรือในกระบวนการต้มด้วย alkaline และลิกนินจะถูกกำจัดออกไปอีกจนเกือบหมดเมื่อตัวอย่างผ่านกระบวนการฟอกด้วยวิธี organosolv หรือวิธี NaClO_2 จากภาพถ่าย SEM จะเห็นได้ว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการ alkaline/oxygen การแตกตัวของเส้นใยจะดีกว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการต้มด้วย alkaline ดังเห็นความแตกต่างได้อย่างชัดเจนในกรณีของเส้นใยจากชานอ้อยในตารางที่ 5 เมื่อเปรียบเทียบเส้นใยที่ได้จากกระบวนการ alkaline/oxygen กับเส้นใยที่ได้จากกระบวนการต้มด้วย alkaline ซึ่งถ้าดูโดยภาพรวมแล้วจะเห็นได้ว่าการสกัดเส้นใยเซลลูโลสโดยกระบวนการ alkaline-oxygen/organosolv ซึ่งเป็นกระบวนการสกัดเส้นใยเซลลูโลสที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ให้ลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยเซลลูโลสที่ใกล้เคียงหรือดีกว่า(ดังเช่นในกรณีของชานอ้อย) เมื่อเทียบกับลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากการสกัดด้วยวิธีดั้งเดิมคือการต้มด้วย alkaline และฟอกด้วย NaClO_2 ดังนั้นการสกัดเส้นใยเซลลูโลสโดยกระบวนการ alkaline-oxygen/organosolv ที่พัฒนาขึ้นมาสามารถใช้ทดแทนการสกัดเส้นใยเซลลูโลสด้วยวิธีดั้งเดิมได้

ตารางที่ 4 ภาพถ่ายสัณฐานวิทยาโดย scanning electron microscopy (SEM) ของฟางข้าวและเส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าวที่สกัดจากระบวนการต่างๆ

วัตถุดิบฟางข้าว	
	
เส้นใยเซลลูโลสจากกระบวนการ alkaline-oxygen/organosolv	
 หลังผ่านกระบวนการ alkaline-oxygen	 หลังผ่านกระบวนการ organosolv
เส้นใยเซลลูโลสจากกระบวนการ alkaline/NaClO ₂	
 หลังผ่านกระบวนการ alkaline	 หลังผ่านกระบวนการ NaClO₂

ตารางที่ 5 ภาพถ่ายสัณฐานวิทยาโดย scanning electron microscopy (SEM) ของชานอ้อยและเส้นใยเซลลูโลสจากชานอ้อยที่สกัดจากระบวนการต่างๆ

วัตถุดิบชานอ้อย	
	
เส้นใยเซลลูโลสจากกระบวนการ alkaline-oxygen/organosolv	
 หลังผ่านกระบวนการ alkaline-oxygen	 หลังผ่านกระบวนการ organosolv
เส้นใยเซลลูโลสจากกระบวนการ alkaline/ NaClO_2	
 หลังผ่านกระบวนการ alkaline	 หลังผ่านกระบวนการ NaClO_2

3.4 การศึกษาการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสและการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ (characterization) ของผลึกนาโนเซลลูโลส

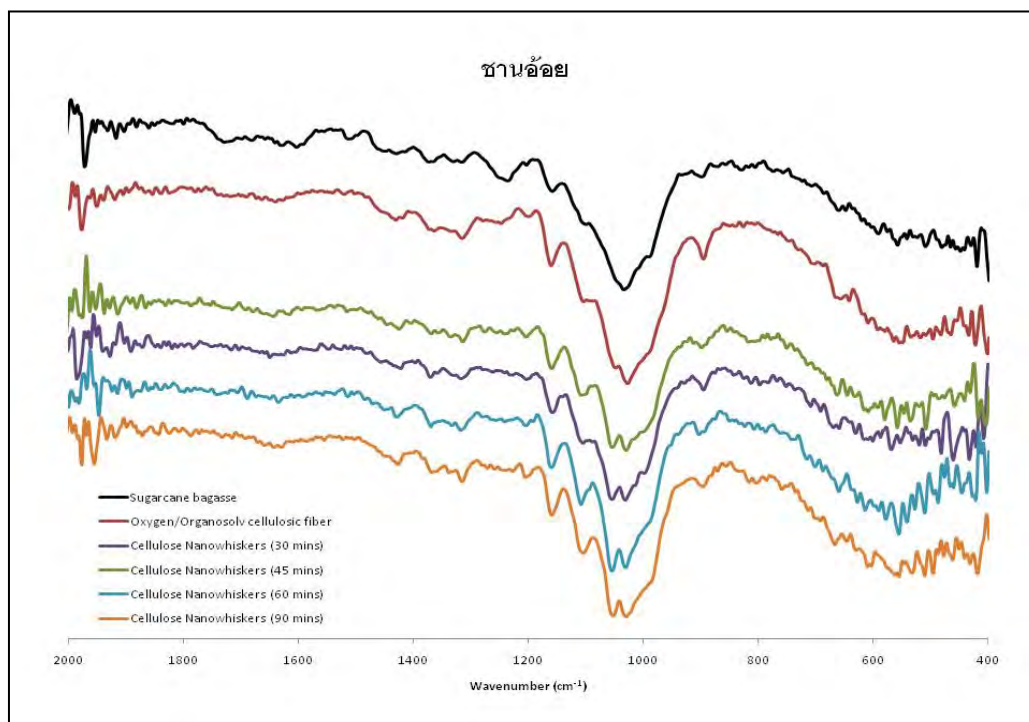
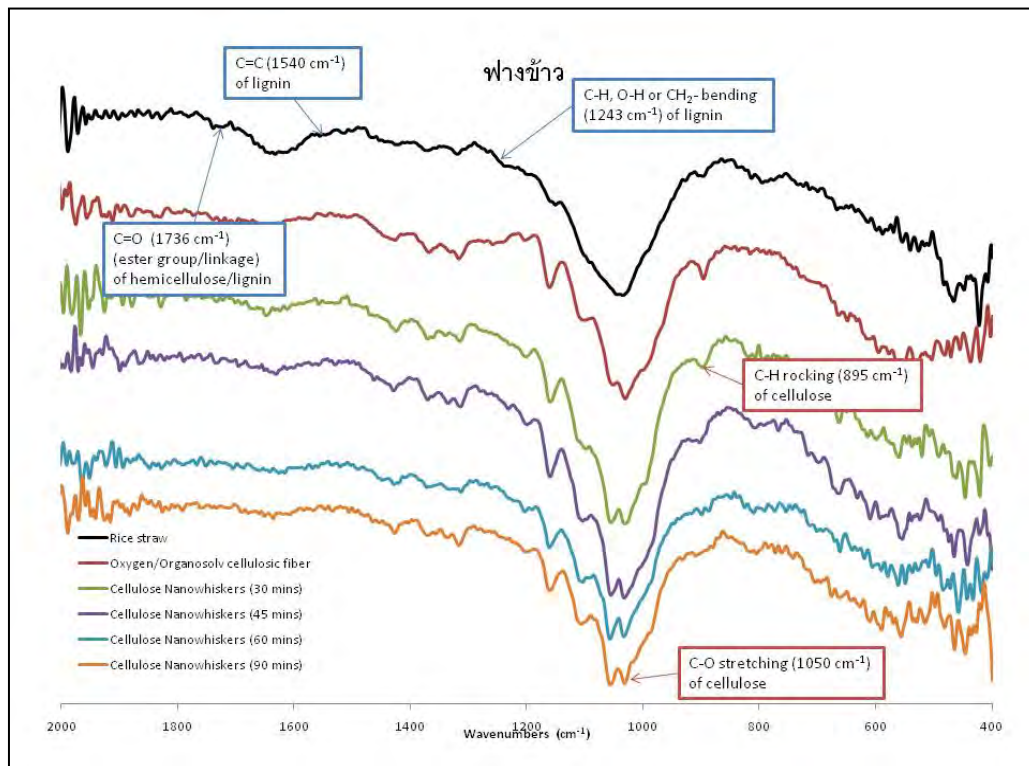
ในขั้นตอนการศึกษานี้ผลึกนาโนเซลลูโลสเตรียมโดยการนำเส้นใยเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยที่สกัดจากกระบวนการ alkaline -oxygen/organosolv ที่เหมาะสมข้างต้น มาทำการศึกษาการผลิตผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose nanowhiskers) โดยวิธีการ acid hydrolysis (Bondeson et al, 2006) โดยการต้มเส้นใยเซลลูโลสในกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ที่ความเข้มข้น 64% โดยการแปรผันอุณหภูมิ 2 ระดับคือ 45 °C และ 35 °C และทำการแปรผันเวลาในการต้ม 4 ระดับ คือ 30, 45, 60 และ 90 นาที (แสดงรายละเอียดวิธีการเตรียมไว้ในบทที่ 2 วิธีการวิจัย) จากนั้นได้นำผลึกนาโนเซลลูโลสในแต่ละสภาวะที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะเพื่อเปรียบเทียบหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลส

3.4.1 การศึกษาความเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันของวัตถุดิบ เส้นใยเซลลูโลสและผลึกนาโนเซลลูโลสโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

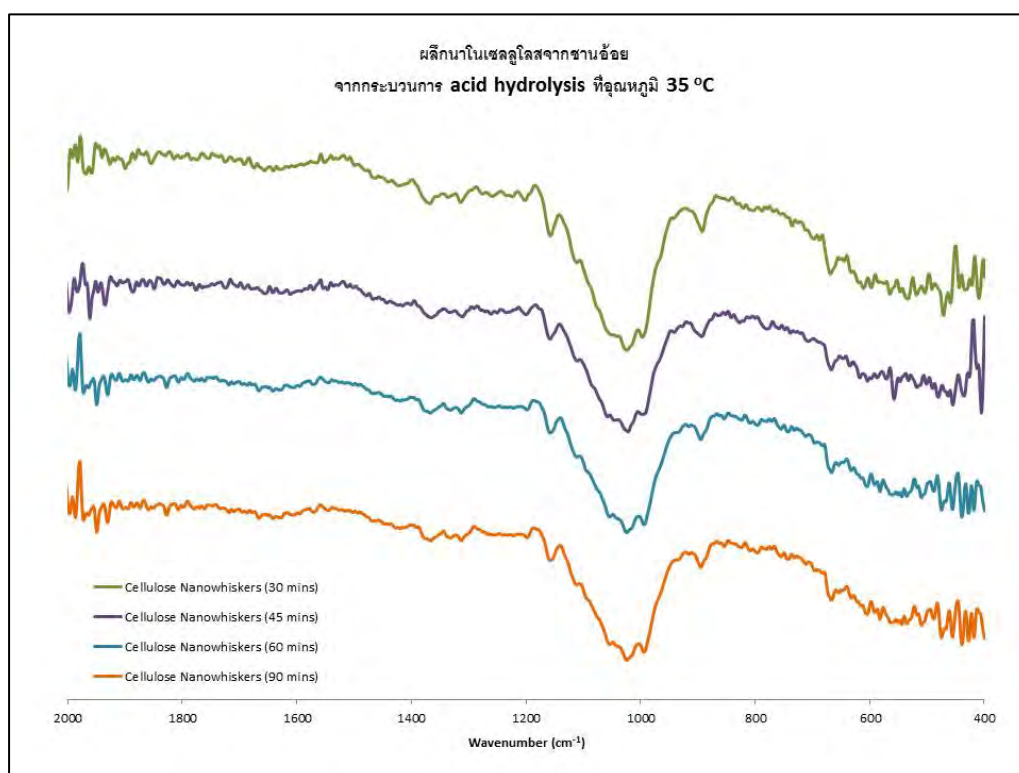
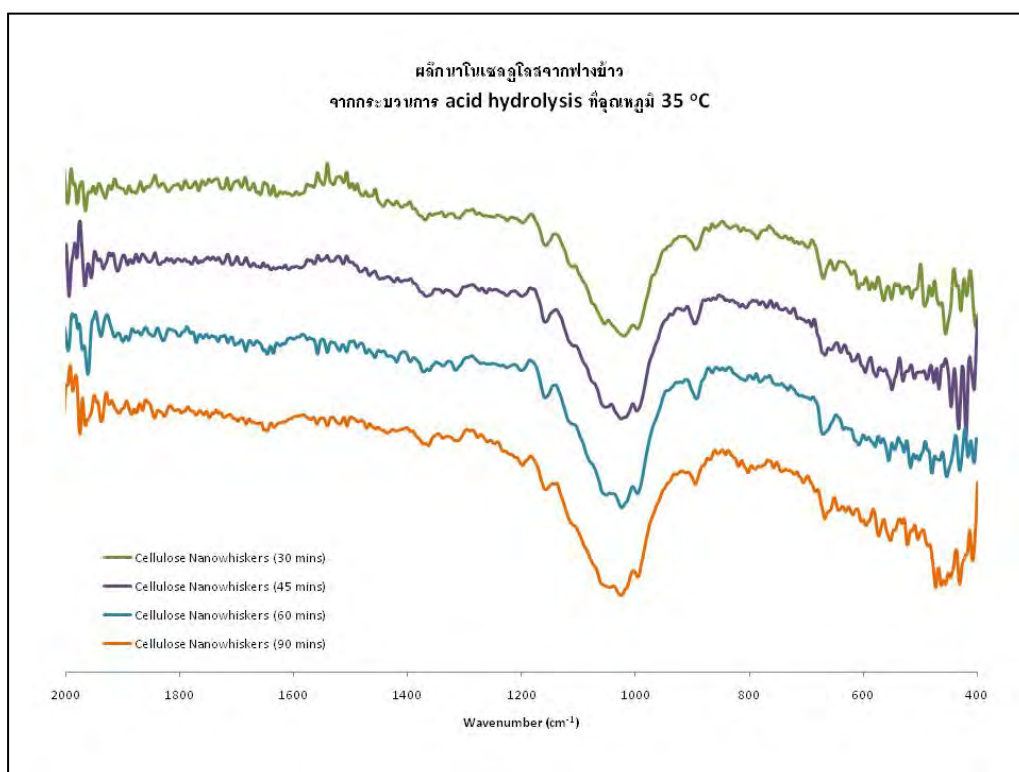
ตัวอย่างวัตถุดิบ เส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากกระบวนการ alkaline -oxygen/organosolv และผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากสภาวะต่างๆ ถูกนำมาวัดด้วยเครื่อง FT-IR เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันจาก FTIR-spectrum ที่วัดได้จากวัตถุดิบ เส้นใยเซลลูโลสที่และผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้ โดยภาพที่ 7 และภาพที่ 8 แสดง FTIR spectrum ของวัตถุดิบและเส้นใยเซลลูโลสเทียบกับ FTIR spectrum ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C และ 35 °C ตามลำดับ

จากภาพที่ 2 จะพบว่า FTIR spectrum ของวัตถุดิบไม่ว่าจะเป็นฟางข้าวหรือชานอ้อยจะมี peak ที่แสดงถึงการมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นของลิกนินและเฮมิเซลลูโลส เช่น peak ที่ 1736 cm^{-1} ซึ่งเป็น peak ของ C=O stretching ในโครงสร้างของ ester group/linkage ในลิกนินหรือเฮมิเซลลูโลส peak ที่ 1540 cm^{-1} ซึ่งเป็น peak ของ C=C ในโครงสร้างของลิกนิน และ peak ที่ประมาณ 1243 cm^{-1} ซึ่งเป็น peak ของ C-H, O-H หรือ CH_2 bending ในโครงสร้างของลิกนิน เป็นต้น โดยจะสังเกตเห็นว่า peak ที่เป็นลักษณะของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสเหล่านี้หายไป ใน FTIR spectrum ของเส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากกระบวนการ alkaline -oxygen/organosolv และของผลึกนาโนเซลลูโลส แสดงให้เห็นว่าลิกนินและเฮมิเซลลูโลสได้ถูกกำจัดออกไปในกระบวนการ alkaline -oxygen/organosolv และ acid hydrolysis และทำให้ได้เซลลูโลสที่บริสุทธิ์ออกมา ดังแสดงใน FTIR spectrum ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่แสดง peak ที่เป็นเอกลักษณ์ของเซลลูโลสอย่างชัดเจน คือ เช่น peak ที่ประมาณ 1050 cm^{-1} ซึ่งเป็น peak ของ

C-O stretching และ peak ที่ประมาณ 895 cm^{-1} ซึ่งเป็น peak ของ C-H rocking ในโครงสร้างของเซลลูโลส นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบ FTIR spectrum ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ และใช้เวลาในการต้มต่าง ๆ กัน จะเห็นว่า spectrum ที่ได้ไม่มีความแตกต่างกัน ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าเมื่อเวลาในการ hydrolysis เพิ่มขึ้นไปจนถึง 90 นาที ก็ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของผลึกนาโนเซลลูโลสเกิดการเปลี่ยนแปลง และจะเห็นได้ว่าผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยใช้เวลาในการต้มต่าง ๆ กัน ก็ให้ผล FTIR spectrum ในแนวทางเดียวกัน ดังแสดงไว้ในภาพที่ 8 แต่หากเทียบภาพโดยรวมของ FTIR spectrum ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ กับ $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะเห็นได้ว่าตำแหน่งของ cellulose peaks มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งไปเล็กน้อย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ต่างกับโครงสร้างของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทั้งนี้เมื่อนำ FTIR spectrum ที่ได้จากการทดลองไปเทียบกับข้อมูลในวารสารที่ได้มีการรายงานไว้ (Oh et. al., 2005) บ่งชี้ให้เห็นว่าผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ อยู่ในรูป Cellulose II และผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ อยู่ในรูป Cellulose I



ภาพที่ 7 แสดงภาพ FTIR spectrum ของวัตถุดิบ เส้นใยเซลลูโลสที่สกัดจากกระบวนการ alkaline - oxygen/organosolv และผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45°C ที่เวลาในการต้มต่าง ๆ กัน ของฟางข้าว (รูปบน) และชานอ้อย (รูปล่าง)



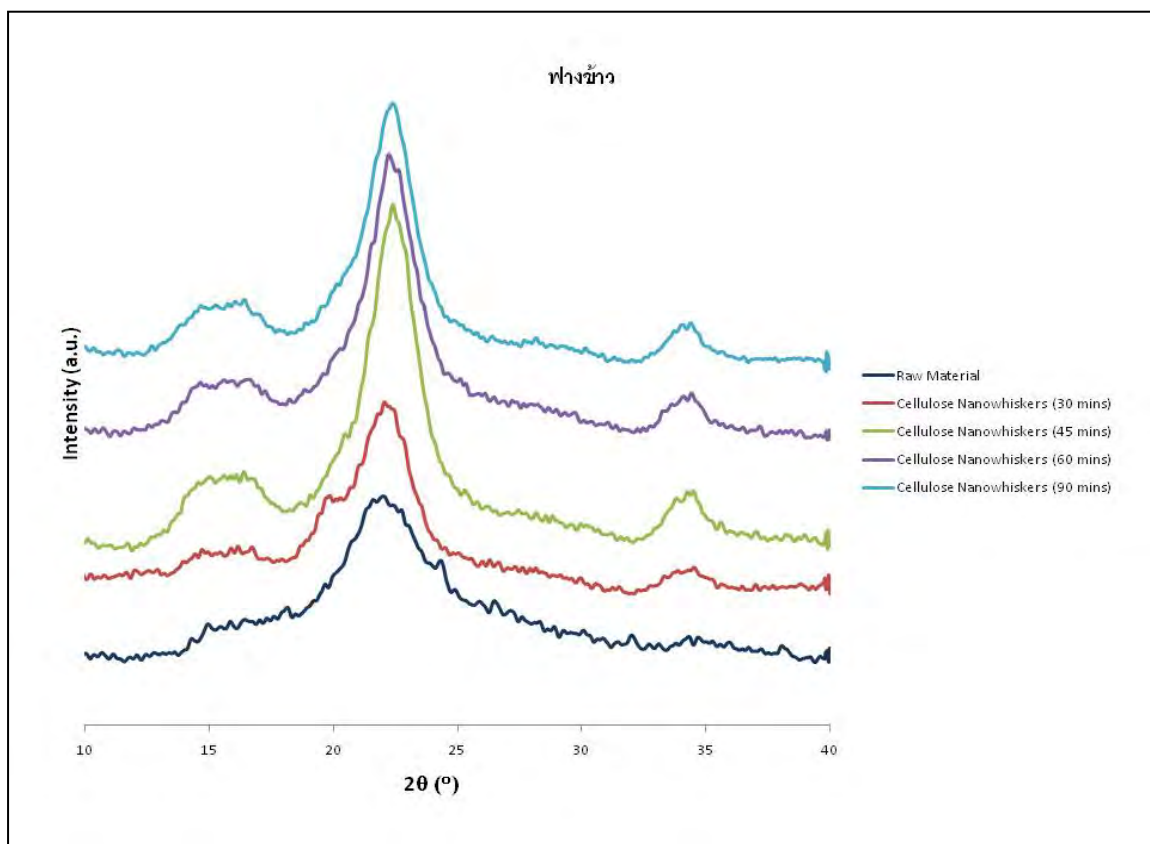
ภาพที่ 8 แสดงภาพ FTIR spectrum ของผลิตภัณฑ์เซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C ที่เวลาในการต้มต่าง ๆ กัน ของฟางข้าว (รูปบน) และชานอ้อย (รูปล่าง)

3.4.2 การศึกษา %crystallinity index ของผลึกนาโนเซลลูโลสของฟางข้าวและชานอ้อยโดย X-ray diffractometry (XRD)

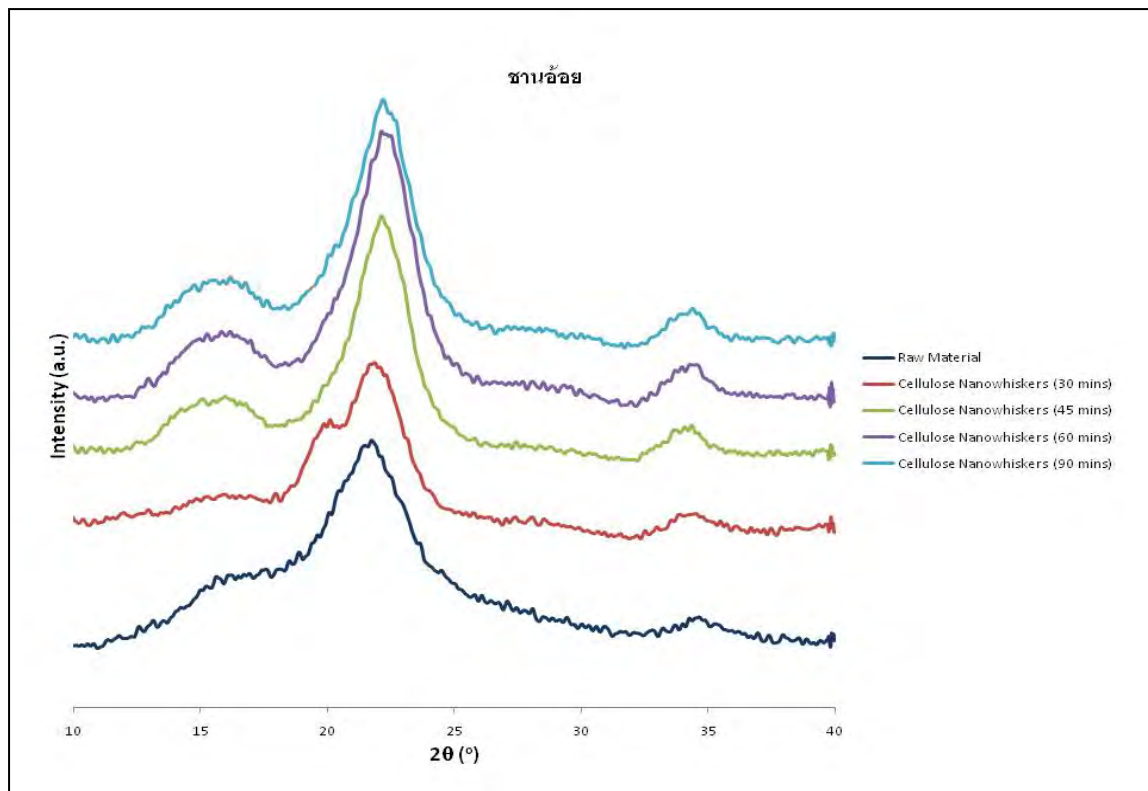
ในขั้นตอนนีตัวอย่างในรูปผงของวัตถุดิบและผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากทุกสภาวะจะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometry (XRD) โดยภาพที่ 9 และ ภาพที่ 10 แสดง XRD patterns ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้เวลาในการต้มต่าง ๆ กัน เทียบกับ XRD pattern ของวัตถุดิบ จากฟางข้าวและชานอ้อยตามลำดับ โดยจาก XRD patterns แสดงให้เห็นว่าผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้อยู่ในรูป Cellulose I ซึ่งจะให้ peak ที่ตำแหน่ง $2\theta = 14.8, 16.3$ และ 22.6° (Isogai et.al.,1989) โดยที่ %crystallinity index คำนวณจาก

$$\% \text{crystallinity index} = \frac{[(I_{002} - I_{am})]}{I_{002}} \times 100$$

เมื่อ I_{002} คือค่า intensity ของ 002 peak (peak ที่ประมาณ $2\theta = 22^\circ$) และ I_{am} คือค่า intensity ของ peak ที่ประมาณ $2\theta = 18^\circ$



ภาพที่ 9 X-ray diffraction patterns ของวัตถุดิบฟางข้าวและผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม



ภาพที่ 10 X-ray diffraction patterns ของวัตถุดิบชาบอ้อยและผลึกนาโนเซลลูโลสจากชาบอ้อยที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม

ค่า %crystallinity index ของวัตถุดิบเทียบกับผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้เวลาในการต้มต่างกัน ของทั้งฟางข้าวและชาบอ้อยแสดงไว้ในตารางที่ 6 จากผลการทดลองจะเห็นว่า %crystallinity index ของผลึกนาโนเซลลูโลสจากทั้งฟางข้าวและชาบอ้อยมีค่าสูงกว่าค่า %crystallinity index ของวัตถุดิบ ทั้งนี้เนื่องจาก amorphous cellulose จะถูกขจัดออกไปในกระบวนการ acid-hydrolysis ทำให้ความเป็นผลึกของเซลลูโลสสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของวัตถุดิบ และหากเทียบค่า %crystallinity index ระหว่างผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ acid-hydrolysis โดยใช้เวลาในการต้มที่ต่างกัน จะเห็นว่าทั้งกรณีของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและจากชาบอ้อยจะให้ค่า %crystallinity index สูงสุดเมื่อเวลาในการต้มเท่ากับ 45 นาที ทั้งนี้อาจเนื่องจากหากเวลาในการต้มน้อยกว่า 45 นาที เซลลูโลสในส่วนที่เป็น amorphous ยังถูกกำจัดไปไม่หมด ซึ่งจะเห็นได้จากการข้อมูลในตารางที่ 3 ที่แสดงให้เห็นว่าค่า %crystallinity index ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากการต้มนาน 30 นาที มีค่าน้อยกว่าค่าที่ได้จากการต้มนาน 45 นาที นอกจากนี้ข้อมูลในตารางยังแสดงให้เห็นอีกว่าเมื่อกระทำการ hydrolysis นานขึ้นกว่า 45 นาทีจะทำให้ค่า %crystallinity index ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้ลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องจากเมื่อต้ม

ไปนานๆจะทำให้บางส่วนของผลึกถูกทำลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในกระบวนการ acid hydrolysis

ตารางที่ 6 ค่า %crystallinity index ของวัตถุดิบเทียบกับผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม

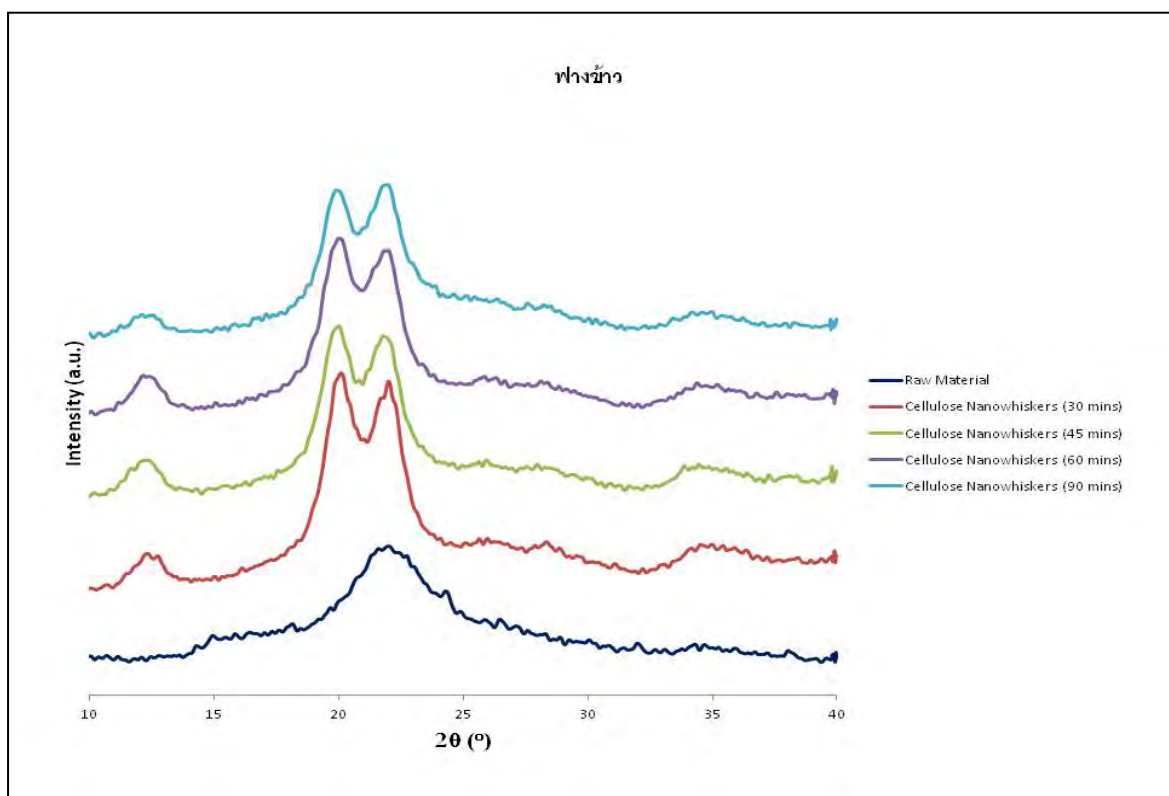
ตัวอย่าง	%Crystallinity Index	
	ฟางข้าว	ชานอ้อย
วัตถุดิบ	47.36	44.67
ผลึกนาโนเซลลูโลส (30 นาที)	66.01	66.22
ผลึกนาโนเซลลูโลส (45 นาที)	73.27	68.67
ผลึกนาโนเซลลูโลส (60 นาที)	70.39	68.63
ผลึกนาโนเซลลูโลส (90 นาที)	71.42	67.16

ภาพที่ 11 และ ภาพที่ 12 แสดง XRD patterns ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้เวลาในการต้มต่าง ๆ กันจากฟางข้าวและชานอ้อยตามลำดับ จะเห็นได้ว่า XRD patterns ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C มี pattern ที่แตกต่างไปจาก XRD patterns ที่ได้จากผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C ซึ่ง XRD patterns ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C นี้ตรงกับ XRD pattern ที่แสดงถึงโครงสร้างของผลึกเซลลูโลสในรูปของ Cellulose II ซึ่งจะให้ peak ที่ตำแหน่ง $2\theta = 12.1, 19.8$ และ 22° (Ago et al., 2004) จึงแสดงให้เห็นว่าเมื่อเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสโดยกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิต่ำลงคือที่ 35 °C ทำให้โครงสร้างของผลึกเซลลูโลสเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Cellulose I ที่พบในวัตถุดิบ เป็น Cellulose II โดยที่ %crystallinity index คำนวณจาก

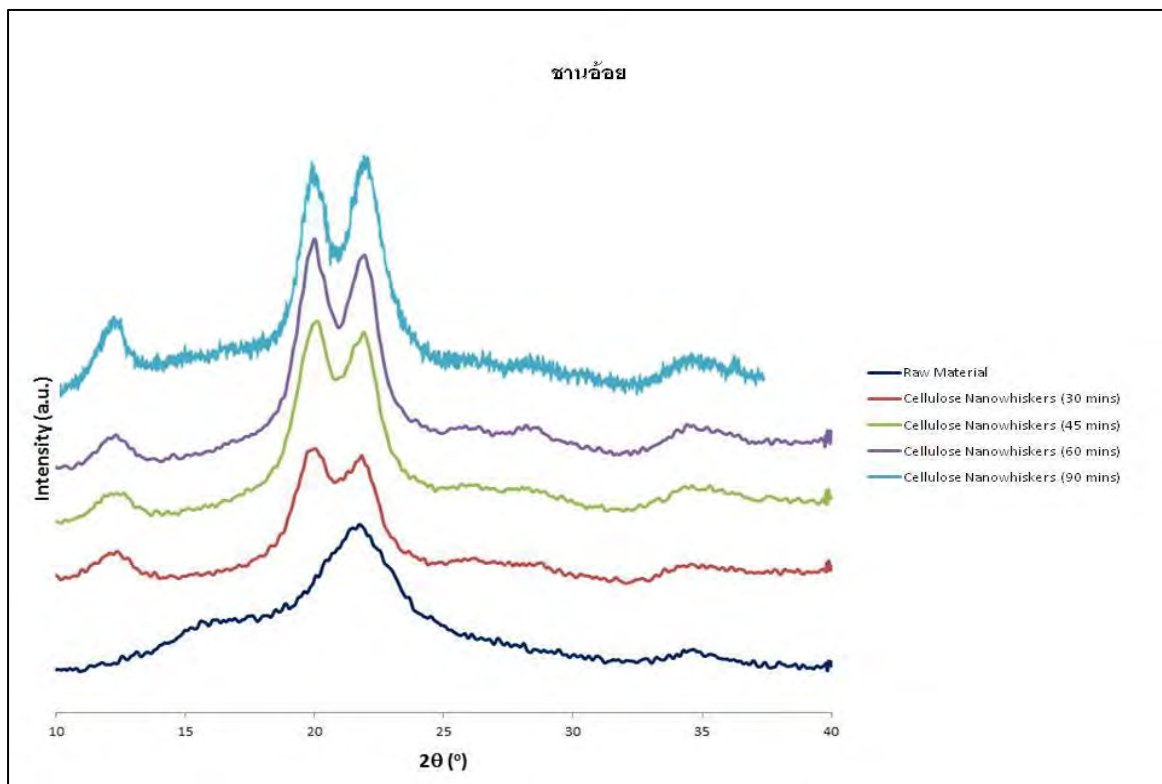
$$\% \text{crystallinity index} = \frac{\text{the integral intensity of crystalline portions}}{\text{the total intensity of the sample over a range of } 2\theta = 5^\circ - 40^\circ} \times 100$$

ค่า %crystallinity index ของวัตถุดิบเทียบกับผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้เวลาในการต้มต่าง ๆ กัน ของทั้งฟางข้าว

และชานอ้อยแสดงไว้ในตารางที่ 7 จากผลการทดลองในจะเห็นว่า %crystallinity index ของผลิตภัณฑ์เซลลูโลสจากทั้งฟางข้าวและชานอ้อยมีค่าสูงกว่าค่า %crystallinity index ของวัตถุดิบ ทั้งนี้เนื่องจาก amorphous cellulose จะถูกขจัดออกไปในกระบวนการ acid-hydrolysis ทำให้ความเป็นผลึกของเซลลูโลสสูงขึ้น และหากเทียบค่า %crystallinity index ระหว่างผลิตภัณฑ์เซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการ acid-hydrolysis โดยใช้เวลาในการต้มที่ต่างกัน จะเห็นว่าทั้งกรณีของผลิตภัณฑ์เซลลูโลสจากฟางข้าวจะให้ค่า %crystallinity index สูงสุดเมื่อเวลาในการต้มเท่ากับ 30 นาที นอกจากนี้ข้อมูลในตารางยังแสดงให้เห็นอีกว่าเมื่อกระทำการ hydrolysis นานขึ้นกว่า 30 นาทีจะทำให้ค่า %crystallinity index ของผลิตภัณฑ์เซลลูโลสจากฟางข้าวที่เตรียมได้ลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องจากเมื่อต้มไปนานๆจะทำให้บางส่วนของผลึกถูกทำลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ใช้ต้ม ในกรณีของผลิตภัณฑ์เซลลูโลสจากชานอ้อยจะให้ค่า %crystallinity index สูงสุดเมื่อเวลาในการต้มอยู่ระหว่าง 45 – 60 นาที



ภาพที่ 11 X-ray diffraction patterns ของวัตถุดิบฟางข้าวและผลิตภัณฑ์เซลลูโลสจากฟางข้าวที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม



ภาพที่ 12 X-ray diffraction patterns ของวัตถุดิบชานอ้อยและผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อยที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม

ตารางที่ 7 ค่า %crystallinity index ของวัตถุดิบเทียบกับผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยแปรผันเวลาในการต้ม

ตัวอย่าง	%Crystallinity Index	
	ฟางข้าว	ชานอ้อย
วัตถุดิบ	47.36	44.67
ผลึกนาโนเซลลูโลส (30 นาที)	65.79	52.99
ผลึกนาโนเซลลูโลส (45 นาที)	53.69	62.47
ผลึกนาโนเซลลูโลส (60 นาที)	57.31	63.74
ผลึกนาโนเซลลูโลส (90 นาที)	55.87	59.57

3.4.3 การศึกษาภาพโครงสร้างและขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลสโดยเทคนิค transmission electron microscopy (TEM)

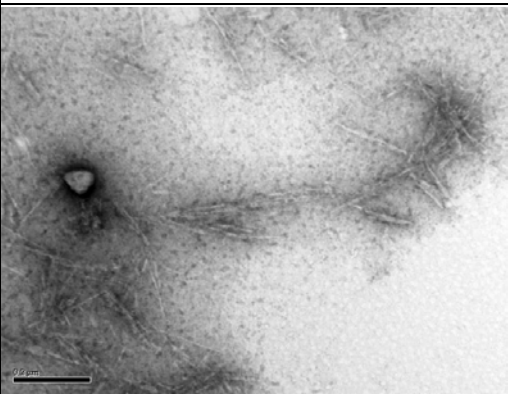
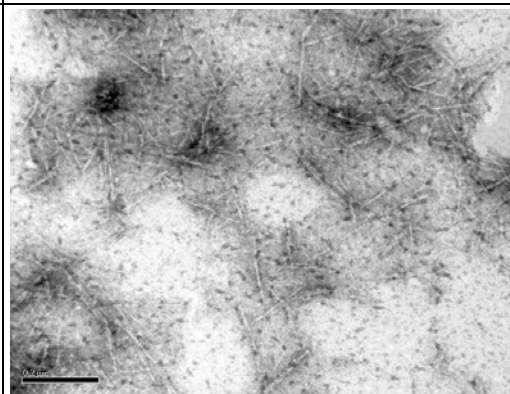
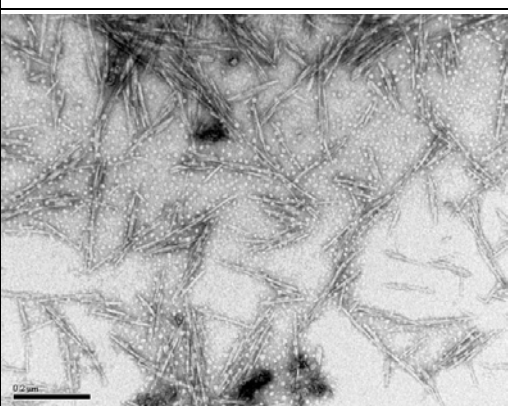
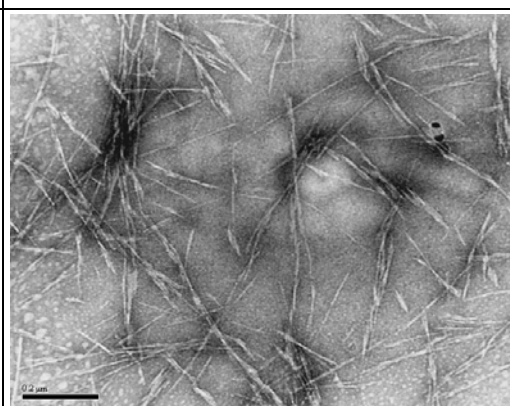
ในขั้นตอนนี้ผลึกนาโนเซลลูโลสจะถูกนำมาถ่ายภาพเพื่อศึกษาภาพโครงสร้างของผลึกนาโนเซลลูโลสโดยใช้เครื่อง transmission electron microscope จากนั้นภาพถ่าย TEM ที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์หาขนาด (ความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลาง) ของผลึกนาโนเซลลูโลสโดยใช้โปรแกรม image analysis (Image J) ภาพถ่าย TEM ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C และ 35 °C โดยใช้แปรผันระยะเวลาในการต้มแสดงไว้ในตารางที่ 8 และตารางที่ 10 ตามลำดับ จากภาพจะเห็นว่าผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากทุกสภาวะมีลักษณะเป็นแท่งตรง (rod) โดยที่ความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C และ 35 °C ในแต่ละสภาวะนั้นวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม image analysis (Image J) ซึ่งได้สรุปไว้ในตารางที่ 9 และตารางที่ 11 ตามลำดับ

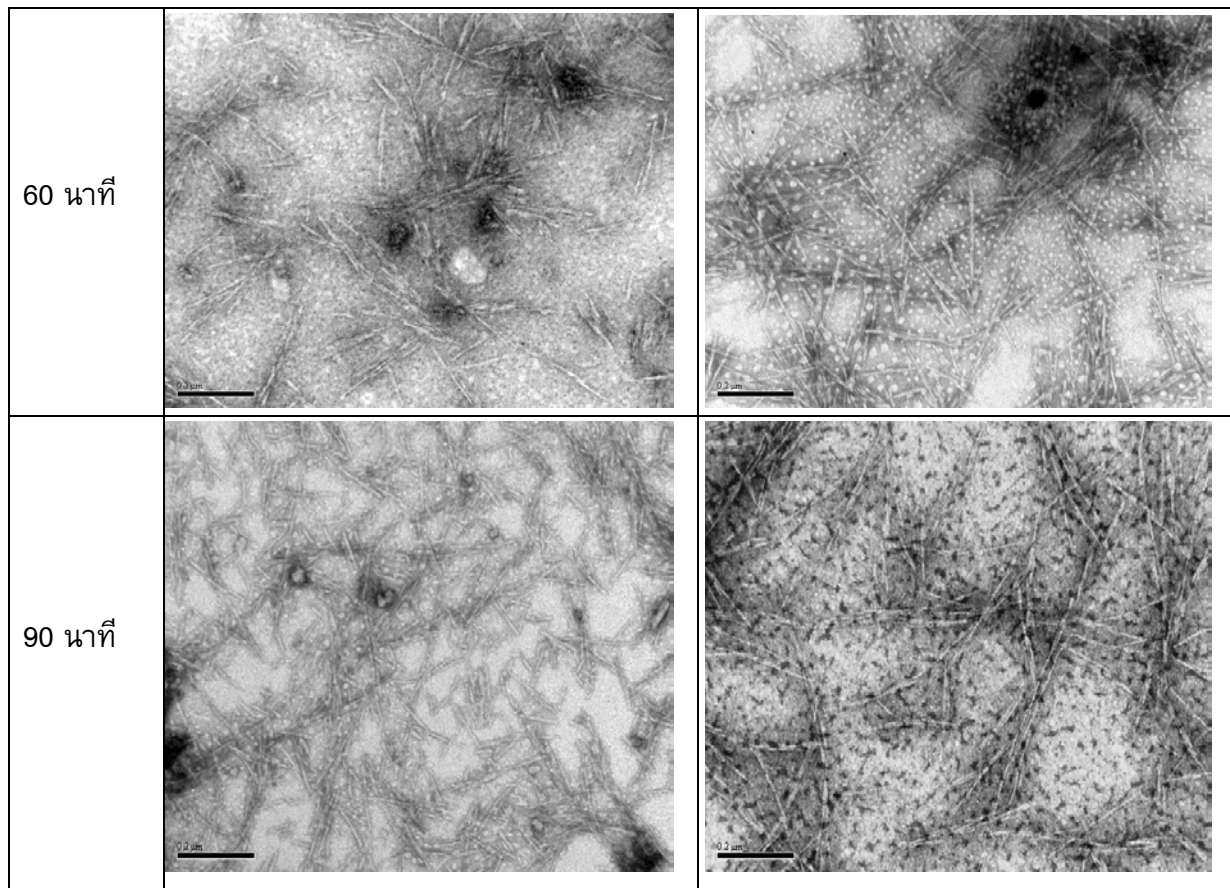
ในกรณีของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C นั้น จากข้อมูลในตารางที่ 9 จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการต้ม (hydrolysis) เพิ่มขึ้น ความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสก็จะลดลงตามไปด้วย แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกนาโนเซลลูโลสไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาที่ใช้ในการต้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากผลึกนาโนเซลลูโลสที่ผลิตได้จากงานวิจัยนี้ได้ผ่านกระบวนการต่าง ๆ มาจนทำให้เส้นใย microfibril ของเซลลูโลสแตกตัวอย่างเป็นอิสระ และการที่ความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสลดลงตามเวลาในการต้มที่เพิ่มขึ้นอาจเนื่องมาจากเมื่อต้มไปนาน ๆ จะทำให้บางส่วนของผลึกถูกทำลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ใช้ต้ม โดยการเปลี่ยนแปลงของขนาดนี้จะเห็นได้ชัดเจนจากภาพที่ 13 และภาพที่ 14 ที่แสดงการเปรียบเทียบ size distribution histogram ของขนาดความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เวลาต้มต่าง ๆ กัน นอกจากนี้เมื่อนำขนาดความยาว (L) และเส้นผ่านศูนย์กลาง (D) ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้มาหาค่า aspect ratio (L/D) จะได้ว่าผลึกนาโนเซลลูโลสทั้งจากฟางข้าวและชานอ้อยที่ใช้เวลาในการ hydrolysis นาน 30 นาที (ที่อุณหภูมิ 45 °C) ให้ค่า L/D สูงที่สุดคือเท่ากับ 21

สำหรับในกรณีของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C นั้น จากข้อมูลในตารางที่ 11 จะเห็นได้ว่าเวลาที่ใช้ในการต้ม (hydrolysis) ที่เพิ่มขึ้น ไม่มีผลต่อความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกนาโนเซลลูโลสมากนัก โดยจะเห็นได้ชัดเจนจากภาพที่ 15 และภาพที่ 16 ที่แสดงการเปรียบเทียบ

size distribution histogram ของขนาดความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกนาโนเซลลูโลส ที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C ที่เวลาต้มต่าง ๆ กัน โดยลักษณะ histogram ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากแต่ละสภาวะจะมีความคล้ายคลึงกัน และเมื่อนำขนาดความยาว (L) และเส้นผ่านศูนย์กลาง (D) ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้มาหาค่า aspect ratio (L/D) จะได้ว่าผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวให้ค่า L/D คือ 13 และผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อยให้ค่า L/D คือ 18

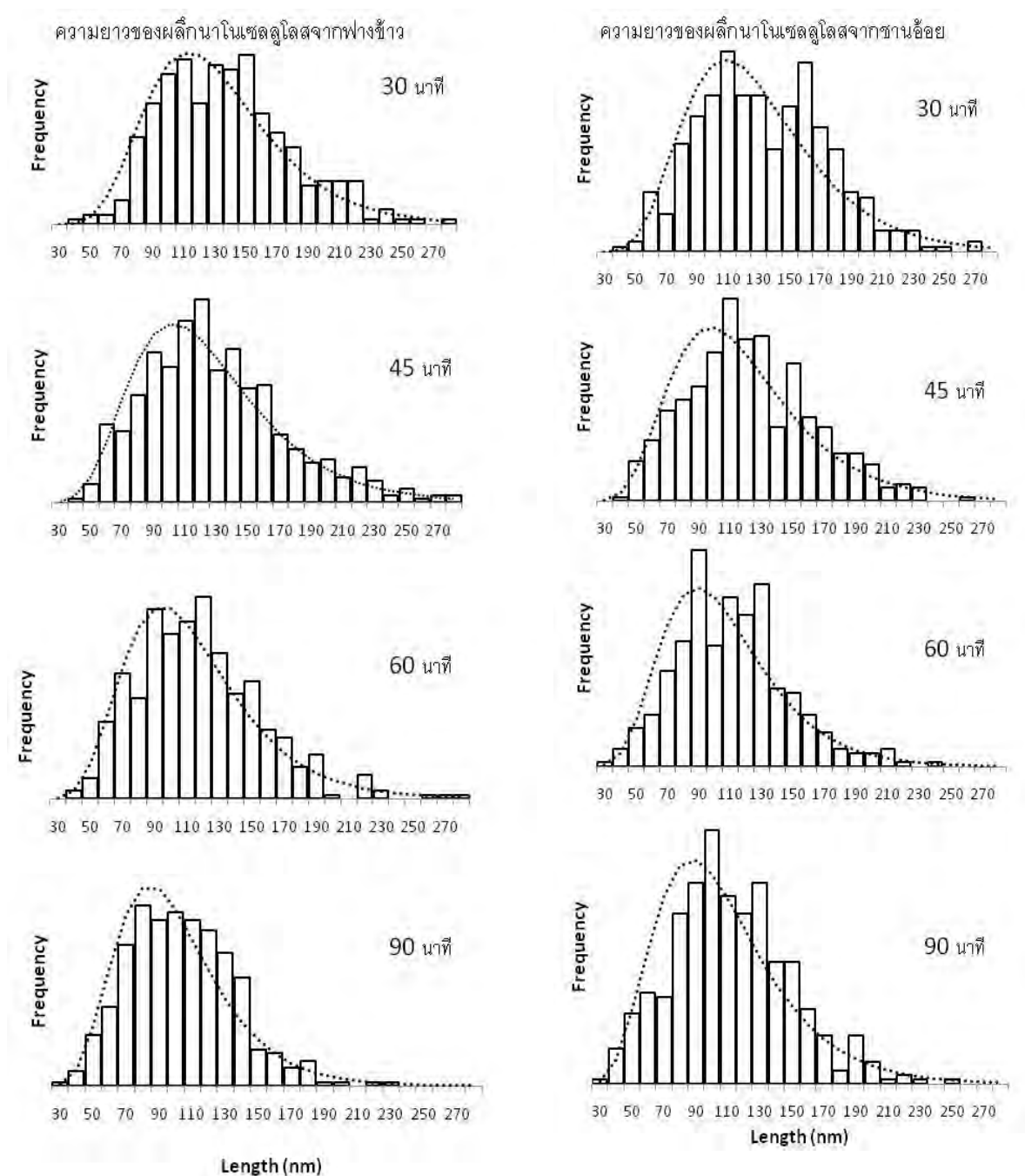
ตารางที่ 8 ภาพถ่าย TEM ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม

เวลาในการต้ม	ผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าว	ผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย
30 นาที		
45 นาที		



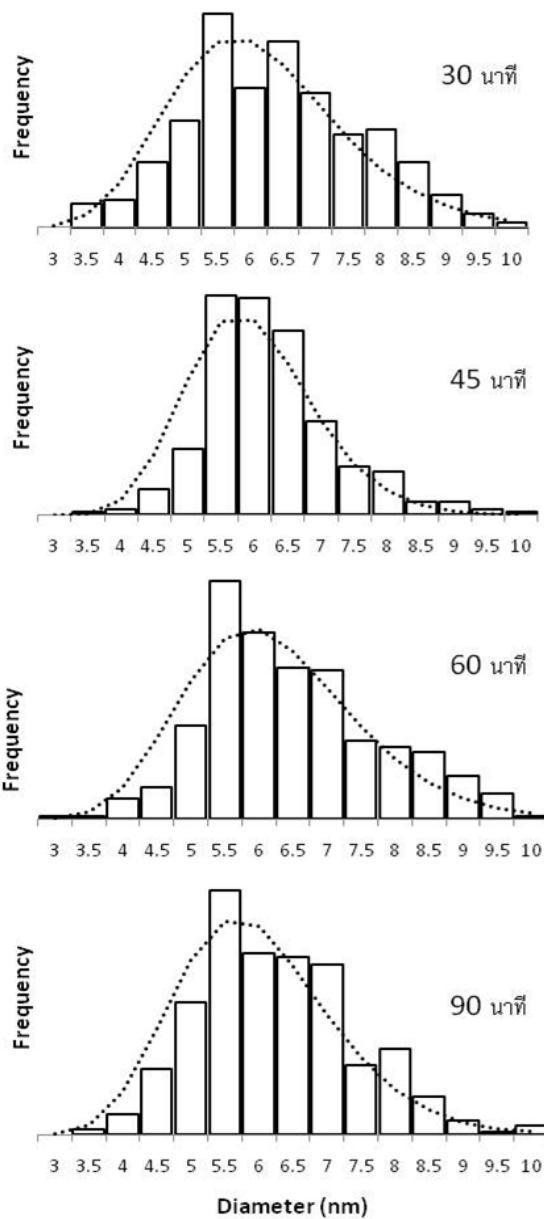
ตารางที่ 9 ความยาว (L) เส้นผ่านศูนย์กลาง (D) และ aspect ratio (L/D) ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม

เวลาในการต้ม	ผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าว			ผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย		
	L (nm)	D (nm)	L/D	L (nm)	D (nm)	L/D
30 นาที	125±41	6.03±1.28	21	122±41	5.70±0.93	21
45 นาที	117±44	5.90±0.96	20	110±40	5.61±1.45	20
60 นาที	107±38	6.12±1.26	17	100±35	5.64±1.14	18
90 นาที	94±31	5.89±1.15	16	100±36	5.66±1.34	18

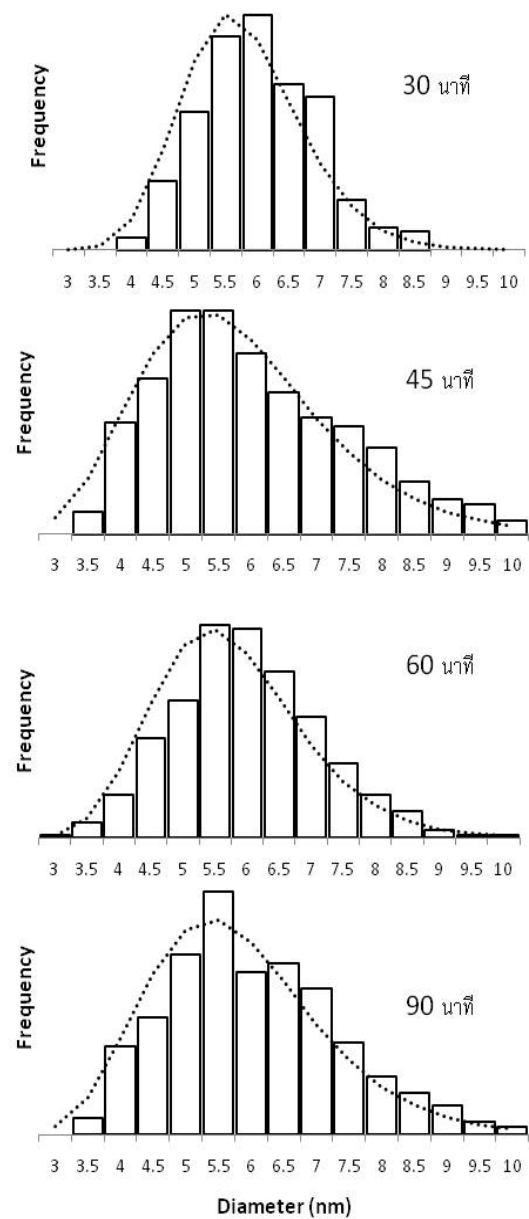


ภาพที่ 13 size distribution histogram ของความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและกล้วยเครือที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม

เส้นผ่านศูนย์กลางกลางของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าว

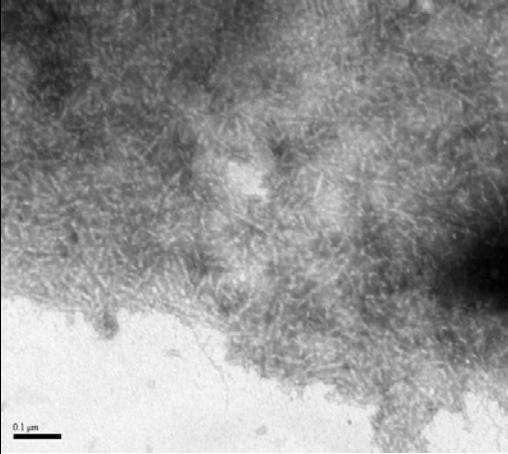
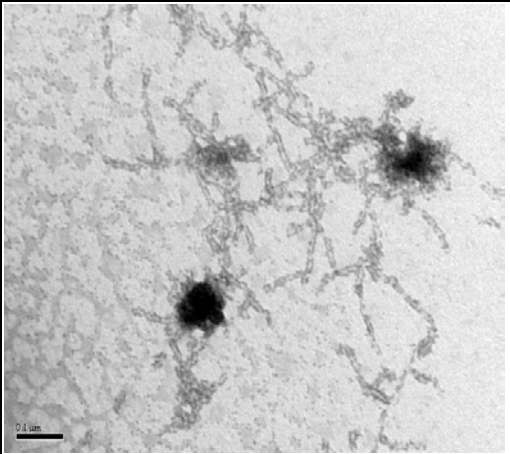
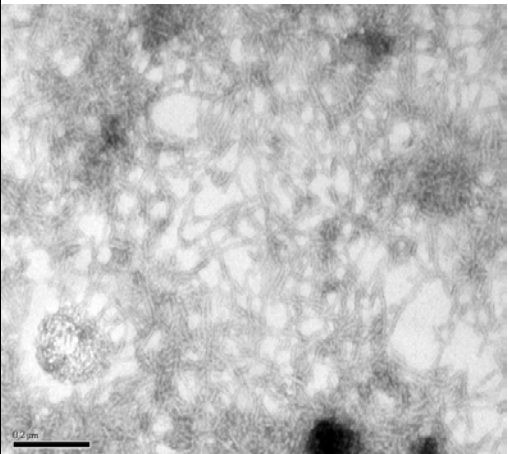
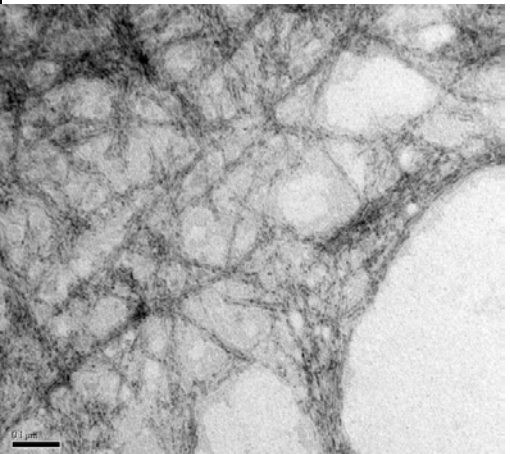
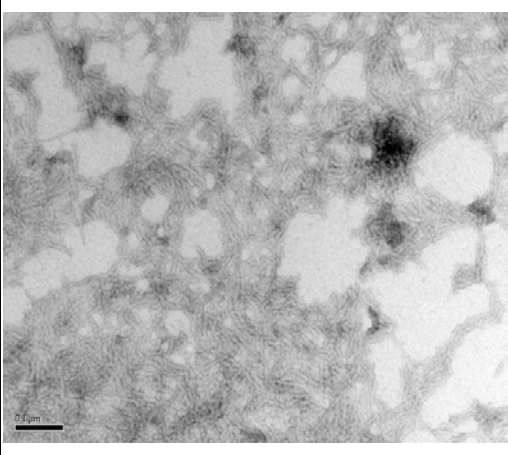
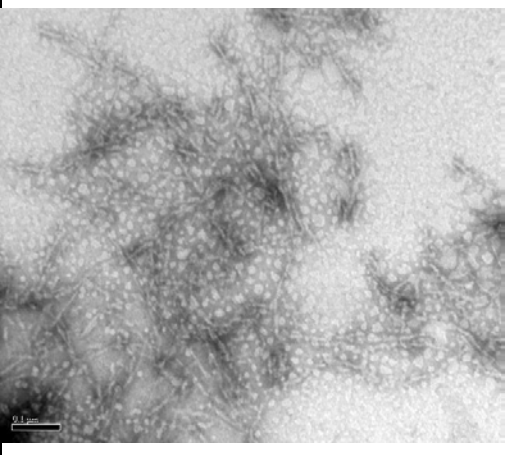


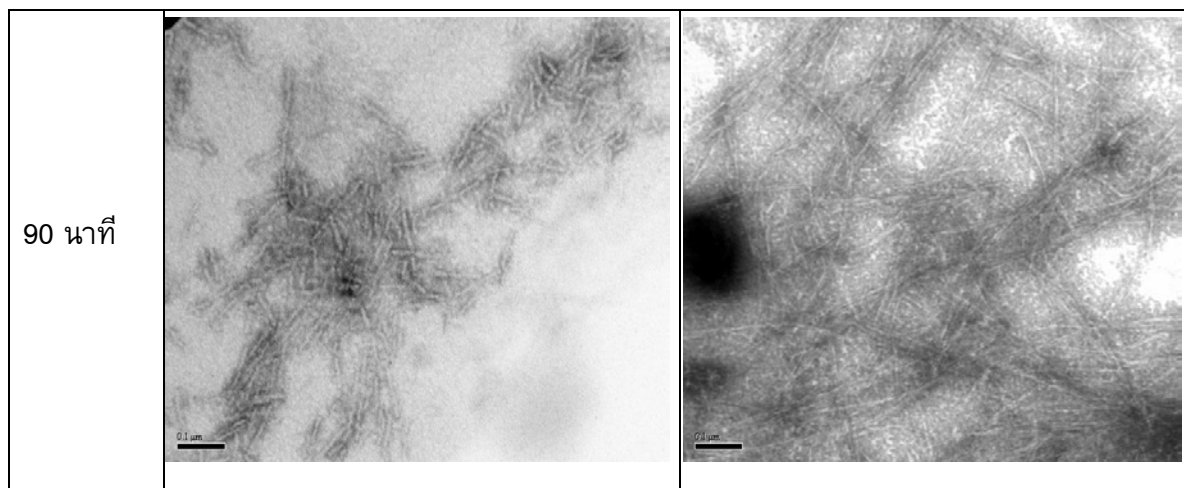
เส้นผ่านศูนย์กลางกลางของผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย



ภาพที่ 14 size distribution histogram ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม

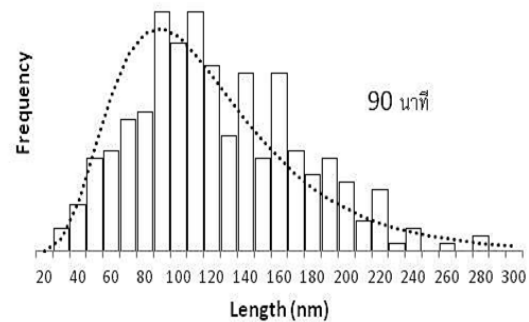
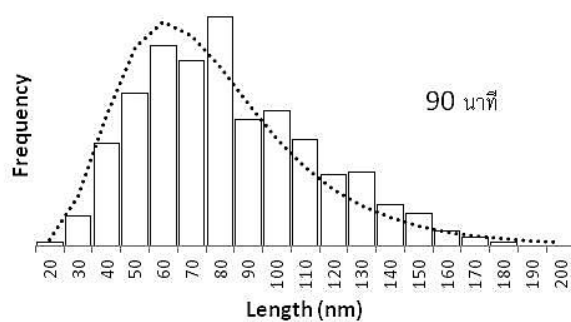
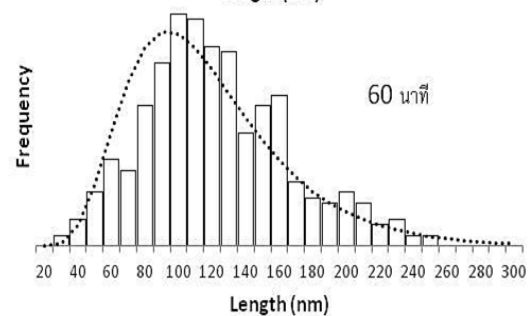
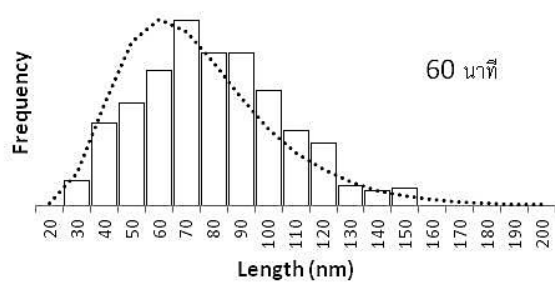
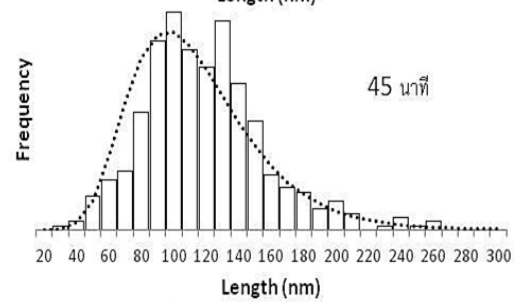
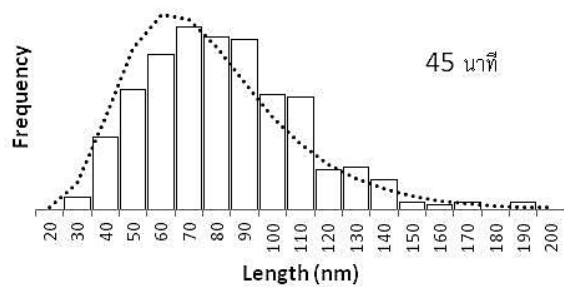
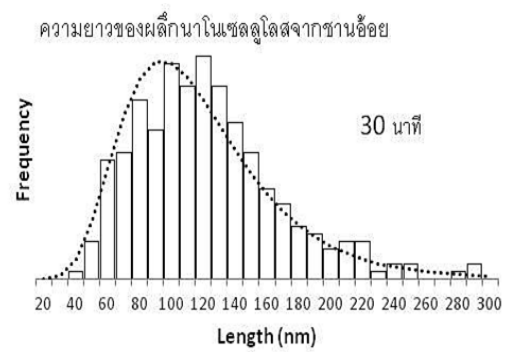
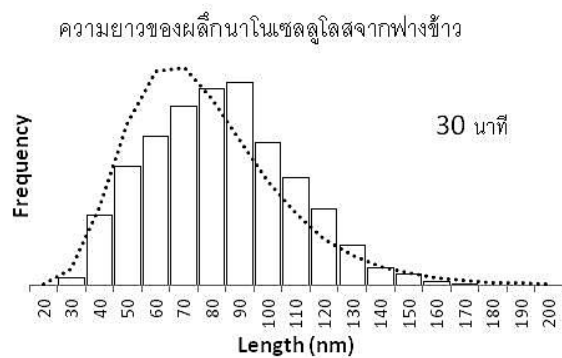
ตารางที่ 10 ภาพถ่าย TEM ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม

เวลาในการต้ม	ผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าว	ผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย
30 นาที		
45 นาที		
60 นาที		

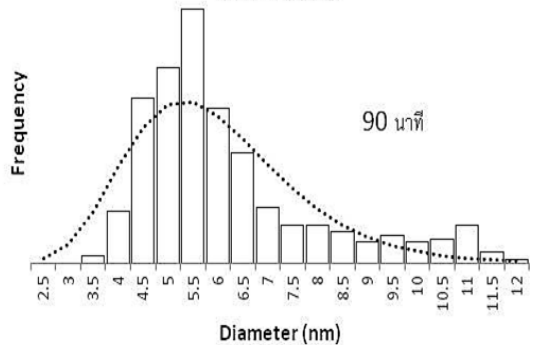
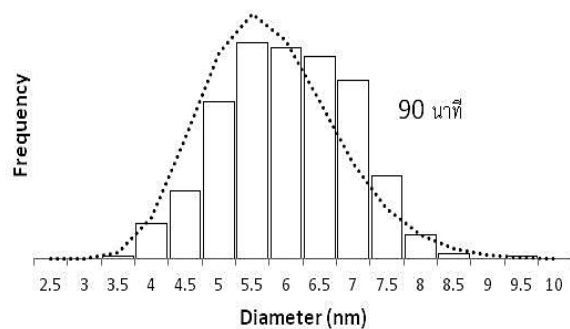
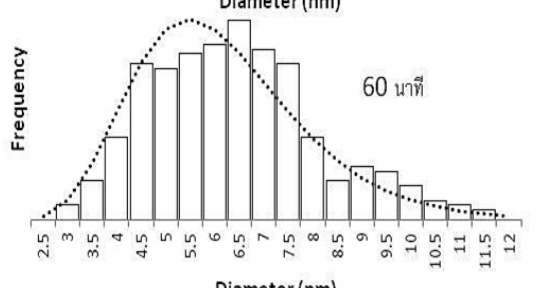
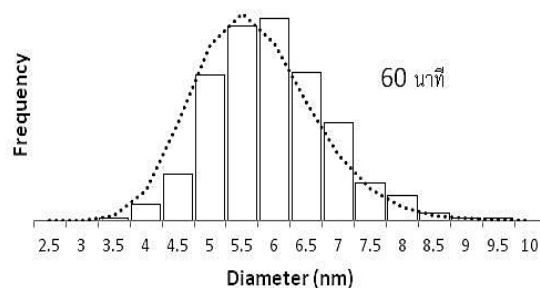
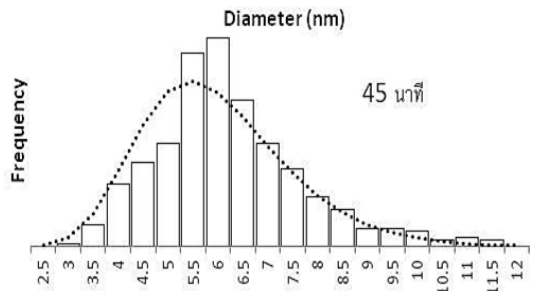
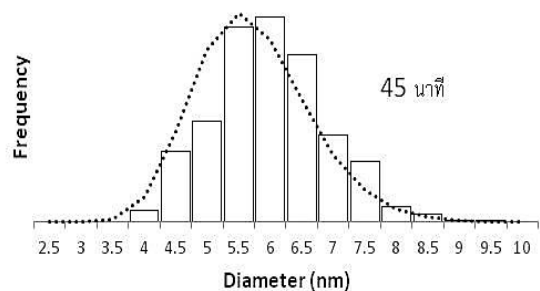
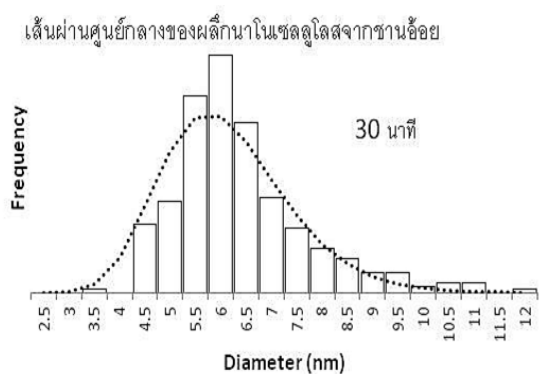
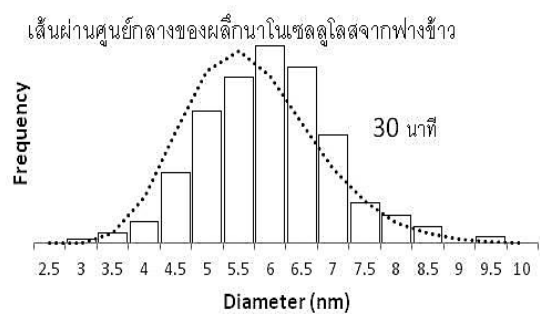


ตารางที่ 11 แสดงความยาว (L) เส้นผ่านศูนย์กลาง (D) และ aspect ratio (L/D) ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม

เวลาในการต้ม	ผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าว			ผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย		
	L (nm)	D (nm)	L/D	L (nm)	D (nm)	L/D
30 นาที	74±25	5.62±1.02	13	109±45	6.00±1.34	18
45 นาที	73±28	5.65±0.90	13	108±37	5.81±1.54	18
60 นาที	70±26	5.62±0.91	12	109±43	5.92±1.72	18
90 นาที	71±30	5.69±0.96	12	108±48	5.72±1.83	18



ภาพที่ 15 size distribution histogram ของความยาวของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อย ที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม



ภาพที่ 16 size distribution histogram ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกนาโนเซลล์โลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่เตรียมมาจากการบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้แปรผันเวลาในการต้ม

จากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยทั้งหมดข้างต้น แสดงให้เห็นว่าผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C และที่อุณหภูมิ 45 °C ให้โครงสร้างเซลลูโลสที่ต่างกัน โดยผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C ให้ผลึกนาโนเซลลูโลสที่อยู่ในรูป cellulose II ขณะที่ผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C ให้ผลึกนาโนเซลลูโลสที่อยู่ในรูป cellulose I ซึ่งสามารถยืนยันได้จากรูปแบบของ FTIR และ XRD spectrums ที่วิเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้

สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C นั้น สำหรับฟางข้าว เวลาในการ hydrolysis ที่เหมาะสมคือ 30 นาที และสำหรับชานอ้อย เวลาในการ hydrolysis ที่เหมาะสมคือ 45 นาที

สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I จากทั้งฟางข้าวและชานอ้อยโดยกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C คือ การใช้เวลาในการ hydrolysis เท่ากับ 45 นาที

ดังนั้นงานวิจัยนี้ในขั้นต่อไปจึงทำการศึกษาและเปรียบเทียบผลของผลึกนาโนเซลลูโลสทั้ง 2 แบบ (cellulose I และ cellulose II) ต่อการเสริมแรงให้แก่แผ่นฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรของไคโตซาน

3.5 การศึกษาเสริมแรงให้แก่แผ่นฟิล์มไคโตซานโดยการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส

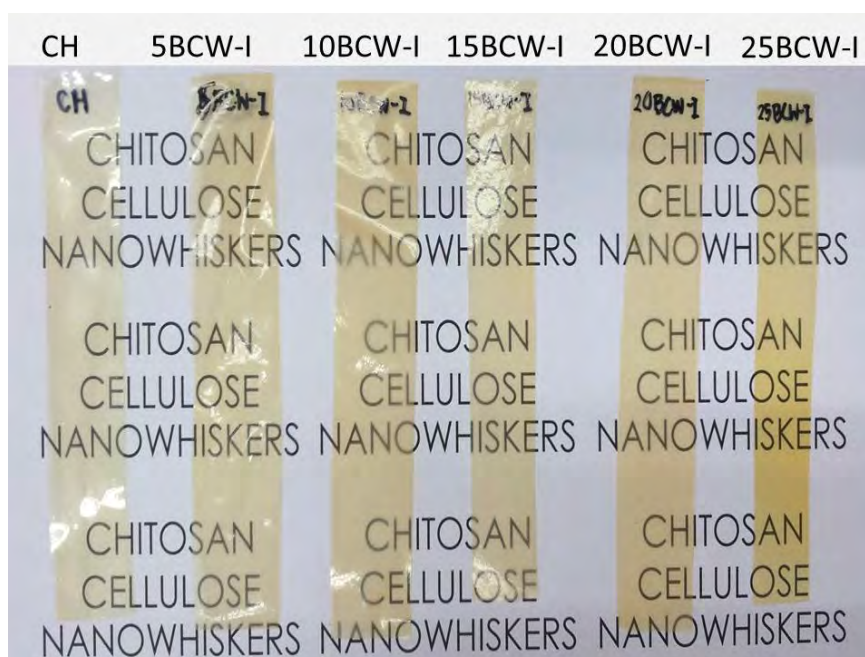
งานวิจัยนี้ในขั้นนี้ ได้ทำการศึกษาและเปรียบเทียบผลของผลึกนาโนเซลลูโลสทั้ง 2 แบบ (cellulose I และ cellulose II) ต่อการเสริมแรงให้แก่แผ่นฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรของไคโตซาน โดยผลึกนาโนเซลลูโลสในรูปของ cellulose II เตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 °C โดยใช้เวลาในการ hydrolysis 30 นาที สำหรับฟางข้าว และ 45 นาทีสำหรับชานอ้อย ส่วนการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูปของ cellulose I นั้นเตรียมจากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 °C โดยใช้เวลาในการ hydrolysis 45 นาที สำหรับทั้งฟางข้าวและชานอ้อย

สำหรับวิธีการเตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสนั้นได้แสดงรายละเอียดไว้ในบทที่ 2 วิธีการวิจัย ซึ่งในงานวิจัยนี้แผ่นฟิล์มเตรียมโดยการผสมสารละลายไคโตซานกับผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมไว้ โดยแปรผันปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากฟางข้าวหรือชานอ้อยดังนี้ 5 10 15 20 และ 25 wt% (โดยปริมาณของแข็งทั้งหมดเท่ากับ 1.5 wt%) ซึ่งชื่อสัญลักษณ์ที่ใช้แทนแผ่นฟิล์มไคโตซานคือ CH และชื่อสัญลักษณ์ที่ใช้แทนแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้จากแต่ละส่วนผสมแสดงในตารางที่ 12 เพื่อความสะดวกในการแสดงและวิจารณ์ผลการทดลอง ทั้งนี้แผ่นฟิล์มที่เตรียมได้มีความหนาประมาณ

30-50 ไมโครเมตร และถูกเก็บไว้ในตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้น ที่อุณหภูมิ 23 ± 2 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ (relative humidity, RH) เท่ากับ $50\pm 5\%$ เพื่อรอทดสอบต่อไป แผ่นฟิล์มทั้งหมดที่เตรียมได้แสดงในภาพที่ 17 และ ภาพที่ 18

ตารางที่ 12 ชื่อสัญลักษณ์แทนแผ่นฟิล์มที่เตรียมโดยการผสมสารละลายไคโตซานกับผลึกนาโนเซลลูโลสในอัตราส่วนต่างๆกัน

Cellulose I		
ชนิดของผลึกนาโนเซลลูโลส	ปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสที่เติม (wt%)	ชื่อสัญลักษณ์
ฟางข้าว	5	5RCW-I
	10	10RCW-I
	15	15RCW-I
	20	20RCW-I
	25	25RCW-I
ชานอ้อย	5	5BCW-I
	10	10BCW-I
	15	15BCW-I
	20	20BCW-I
	25	25BCW-I
Cellulose II		
ชนิดของผลึกนาโนเซลลูโลส	ปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสที่เติม (wt%)	ชื่อสัญลักษณ์
ฟางข้าว	5	5RCW-II
	10	10RCW-II
	15	15RCW-II
	20	20RCW-II
	25	25RCW-II
ชานอ้อย	5	5BCW-II
	10	10BCW-II
	15	15BCW-II
	20	20BCW-II
	25	25BCW-II



ภาพที่ 17 แผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จาก ฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)



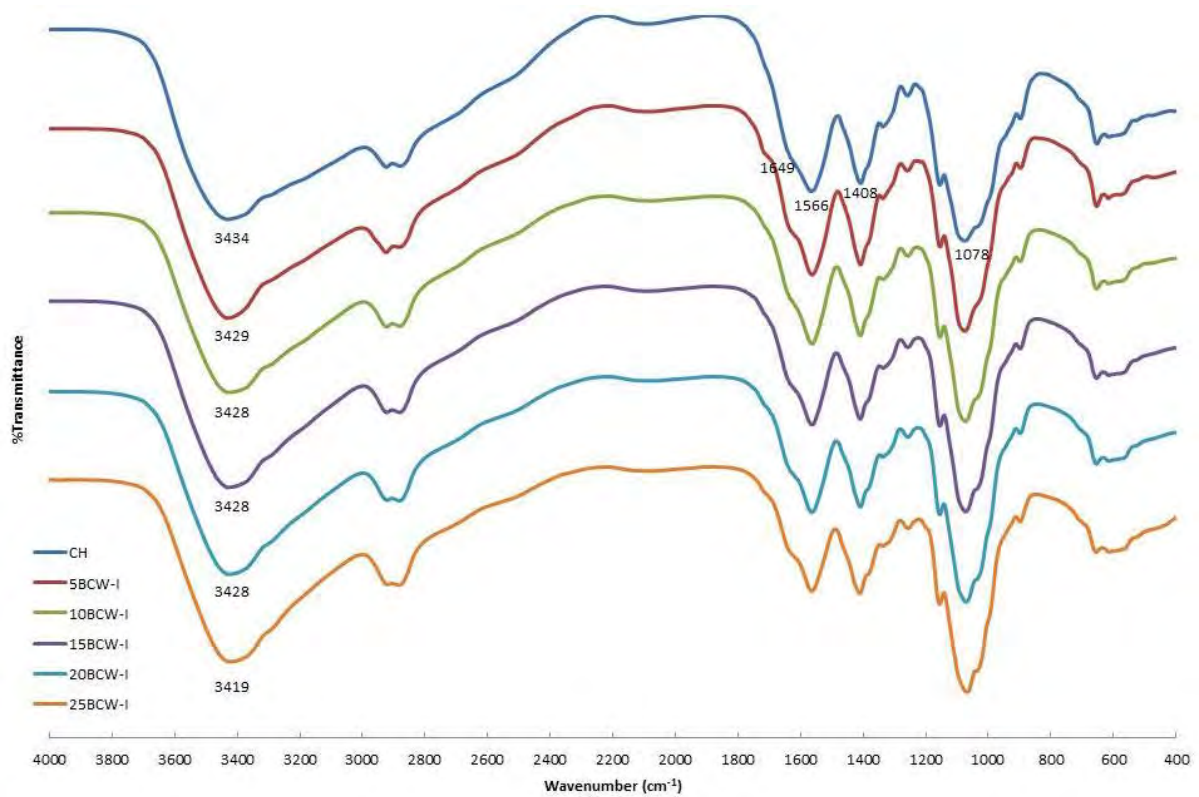
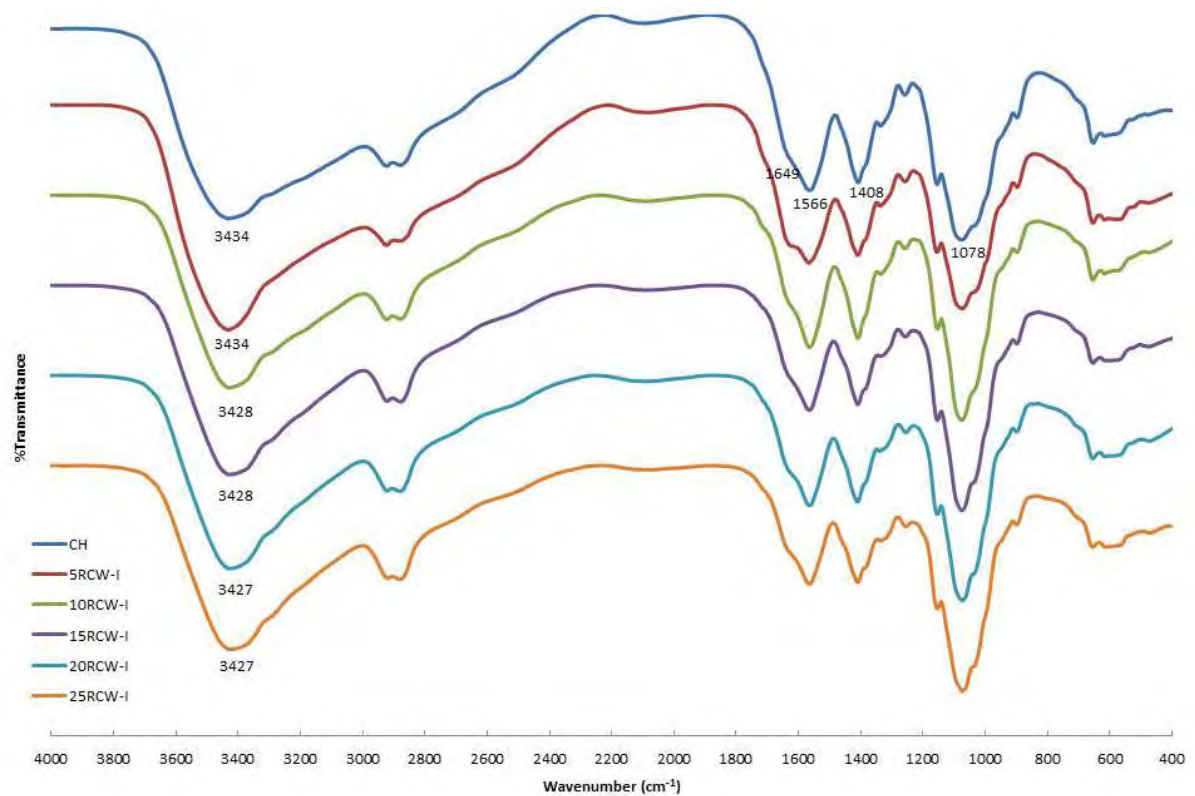
ภาพที่ 18 แผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จาก ฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)

3.5.1 การศึกษาความเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

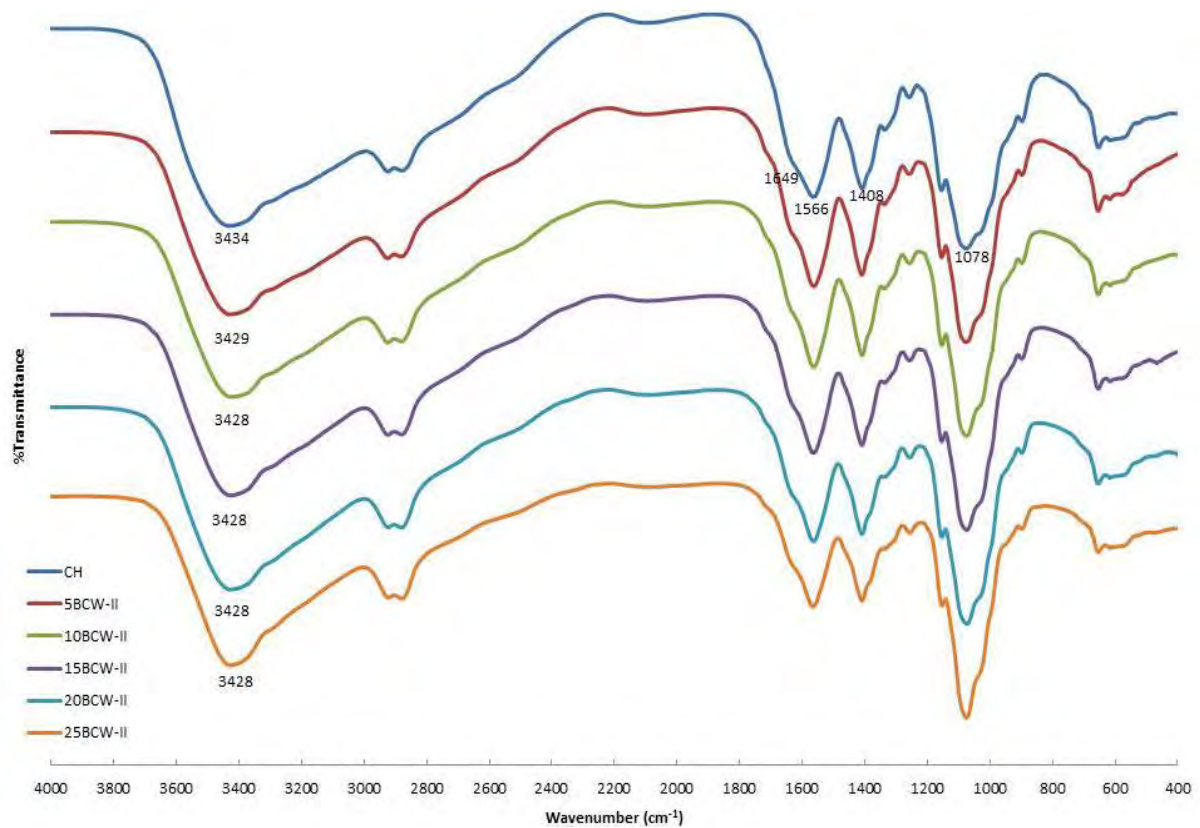
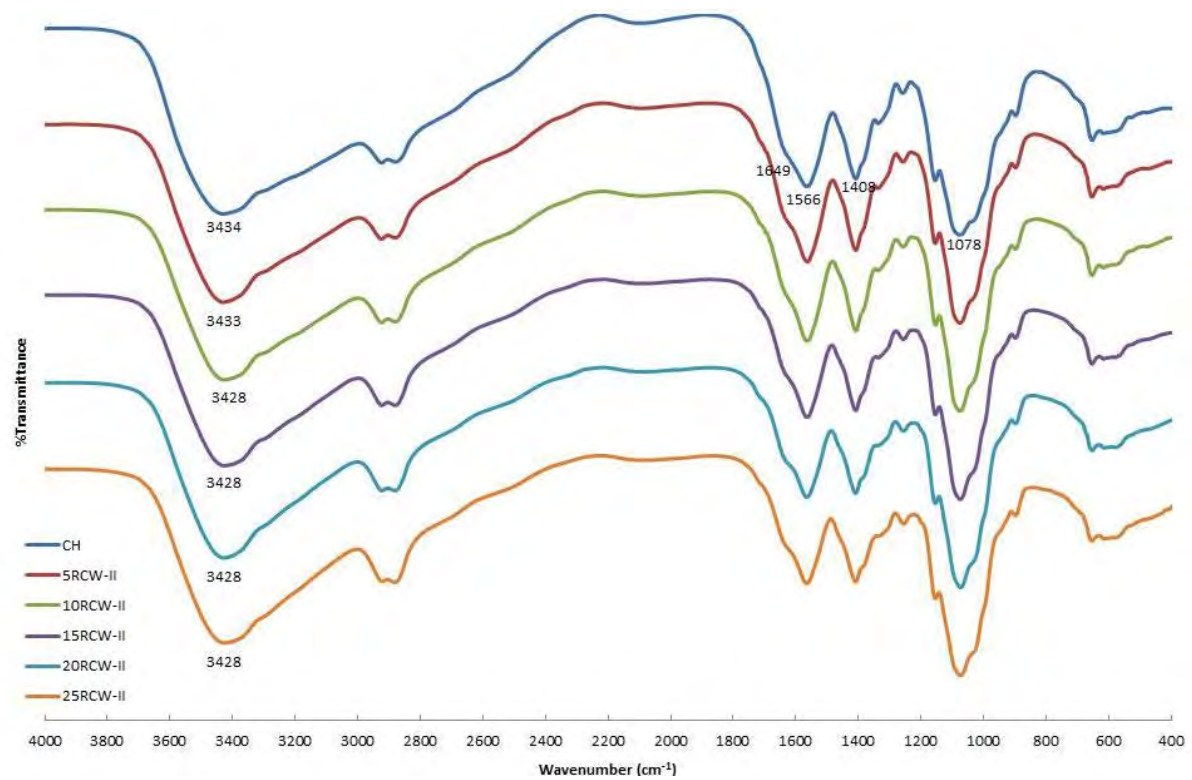
ในขั้นตอนนี้ เราใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ในการศึกษาผลของการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยทั้งในรูป Cellulose I และ Cellulose II ต่อการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันหรือปฏิสัมพันธ์ระหว่างผลึกนาโนเซลลูโลสกับไคโตซานในแผ่นฟิล์ม

ภาพที่ 19 และ ภาพที่ 20 แสดงภาพ FT-IR spectrum ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยในรูป Cellulose I และ Cellulose II ตามลำดับ จากภาพ FT-IR spectrum ของแผ่นฟิล์มไคโตซาน (CH) จะพบ peak กว้างๆที่ตำแหน่ง wavenumber ประมาณ $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งตำแหน่งนี้แสดงถึง N-H และ O-H stretching ของ NH_2 และ OH ในโครงสร้างไคโตซาน นอกจากนี้ยังมี peak ที่สำคัญอีกเช่นที่ 1649 cm^{-1} (amide I) แสดงถึง C=O stretching ของหมู่ฟังก์ชัน acetyl และที่ 1566 cm^{-1} (amide II) แสดงถึง N-H bending หมู่ฟังก์ชัน NH_2 และที่ 1078 cm^{-1} แสดงถึง C-O stretching ในโครงสร้างไคโตซาน

เมื่อมีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยในรูป Cellulose I และ Cellulose II ลงไปในฟิล์มไคโตซาน จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของ FT-IR spectrum จะเปลี่ยนแปลงไปในลักษณะเดียวกันคือยอด peak ในตำแหน่งที่ 3434 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง N-H และ O-H stretching ของ NH_2 และ OH ในโครงสร้างไคโตซานนั้น จะเลื่อนไปในตำแหน่ง wavenumber ที่น้อยลง เมื่อปริมาณของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เติมเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากผลของการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของผลึกนาโนเซลลูโลสและไคโตซานในแผ่นฟิล์มไคโตซาน (Pavia, 2001) นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบสัดส่วนระหว่าง peak ที่ 1078 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง C-O stretching ต่อ peak ที่ 1566 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง N-H bending หมู่ฟังก์ชัน NH_2 ในโครงสร้างไคโตซาน จะพบว่า peak ที่มีสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เติมลงไป ทั้งนี้เนื่องจากที่ตำแหน่ง wavenumber ที่ประมาณ 1078 cm^{-1} นี้เป็นตำแหน่งของ C-O stretching ในโครงสร้างเซลลูโลสเช่นกัน ดังนั้นเมื่อปริมาณของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เติมลงไปเพิ่มขึ้น สัดส่วนของ peak ที่ 1078 cm^{-1} จึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย



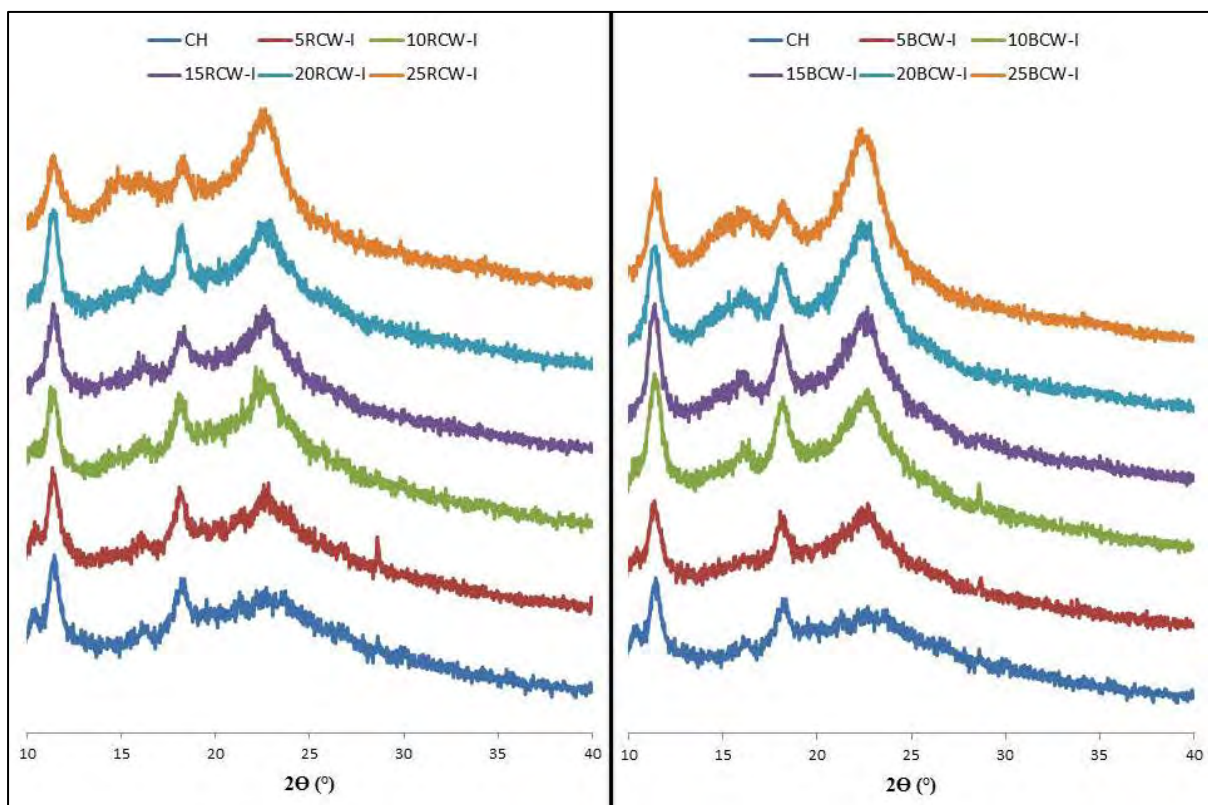
ภาพที่ 19 FT-IR ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)



ภาพที่ 20 FT-IR ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)

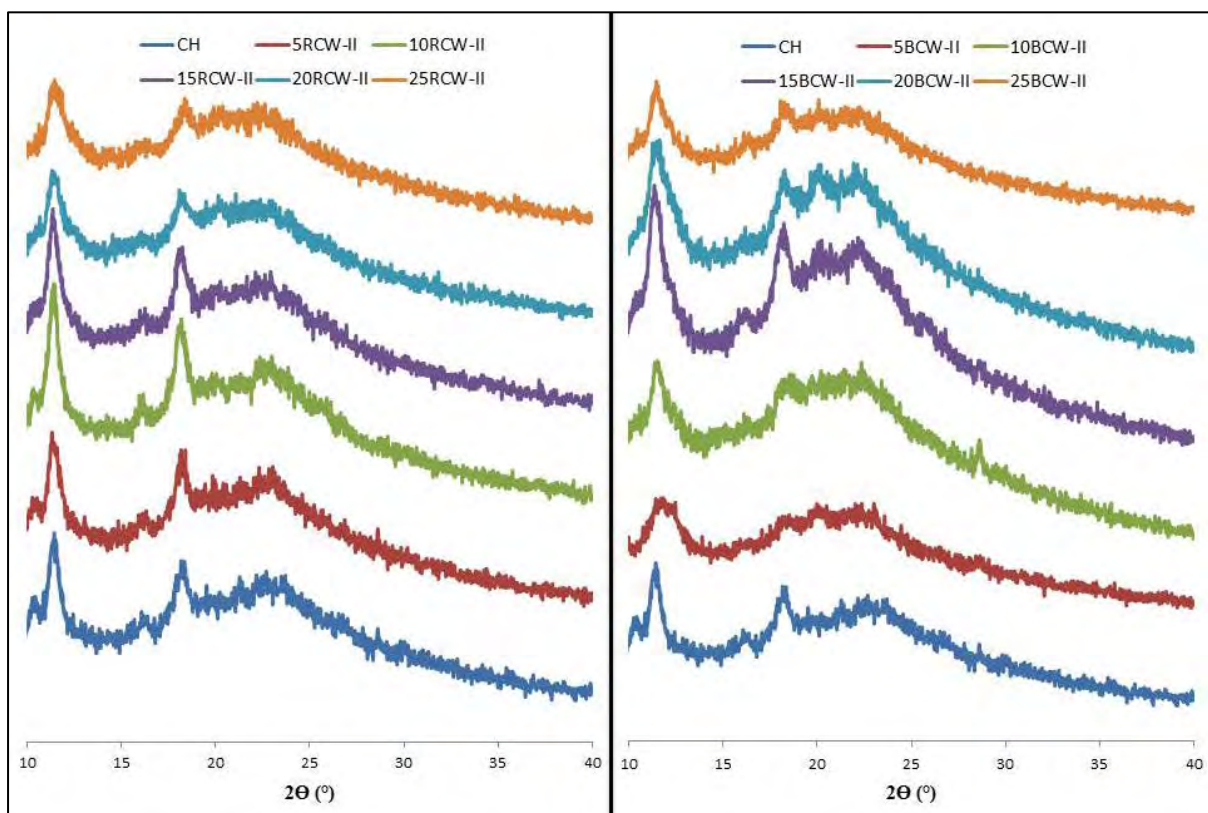
3.5.2 การศึกษาฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสโดย X-ray diffractometry (XRD)

ภาพที่ 21 แสดง XRD patterns ของแผ่นฟิล์มไคโตซาน (CH) และแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าวและชานอ้อย จาก XRD patterns ของแผ่นฟิล์มไคโตซาน (CH) จะเห็นว่าแผ่นฟิล์มไคโตซานให้ peak ของโครงสร้างผลึกของไคโตซานจะเป็น peak กว้างและ intensity ต่ำๆ ที่ $2\theta = 11.3, 18.2$ และ 23° (Tang et.al., 2008) เมื่อมีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่อยู่ในรูป Cellulose I ทั้งจากฟางข้าวและชานอ้อยลงไปเพื่อเสริมแรงในแผ่นฟิล์มไคโตซาน จะเห็นว่า peak ที่เป็นของโครงสร้างผลึกของ Cellulose I คือ peak ที่ $2\theta = 14.8, 16.3$ และ 22.6° ก็จะมีชัดและมี intensity ที่สูงขึ้นแปรผันตามปริมาณของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 21 XRD patterns ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (ขวา) และชานอ้อย (ซ้าย)

สำหรับในการนี้ของการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าวและชานอ้อยลงในแผ่นฟิล์มไคโตซานนั้น เนื่องจากโครงสร้างผลึกของ Cellulose II แสดง peak ที่ $2\theta = 12.1$, 19.8 และ 22° จาก XRD patterns ที่แสดงในภาพที่ 22 จะเห็นว่า ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของ XRD patterns จะเห็นชัดเมื่อเติมผลึกนาโนเซลลูโลสมากกว่า 10 wt% ขึ้นไป โดย peak ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงชัดเจนคือ peak ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 12.1° ซึ่งจะให้ค่า intensity ที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส (CH) สำหรับ peak ของ Cellulose II ที่ตำแหน่ง $2\theta = 19.8$ และ 22° จะพบว่าลักษณะของ peak ที่บริเวณตำแหน่งนี้จะไม่แสดงความแตกต่างที่เด่นชัดมากนักในฟิล์มที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส (Cellulose II) เมื่อเทียบฟิล์มไคโตซานไม่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส (CH) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก peak ของโครงสร้างผลึกของไคโตซานที่ตำแหน่ง $2\theta = 18.2$ และ 23° เกิดการ overlap กับ peak ของ Cellulose II ที่ตำแหน่ง $2\theta = 19.8$ และ 22° ดังนั้นในฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส peak ที่บริเวณตำแหน่งนี้จึงยังเป็น peak ที่มีลักษณะกว้างๆ เช่นเดียวกับที่พบในฟิล์มไคโตซาน (CH) ซึ่งในกรณีนี้จะเห็นเพียงแค่ว่า intensity ของ peak ที่บริเวณตำแหน่งนี้เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสลงไป



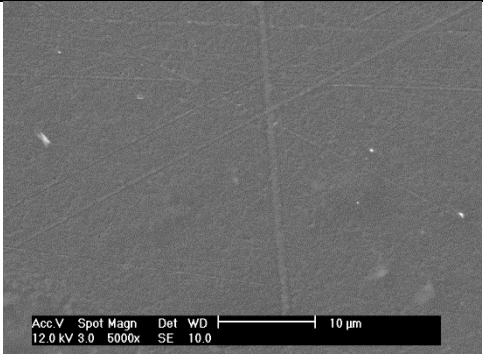
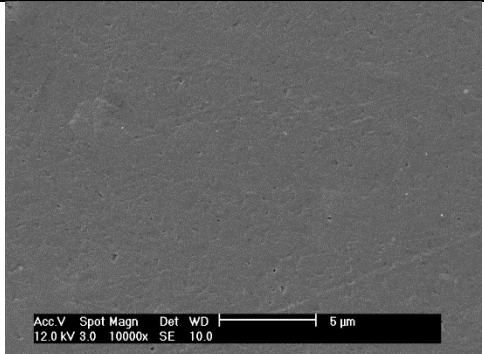
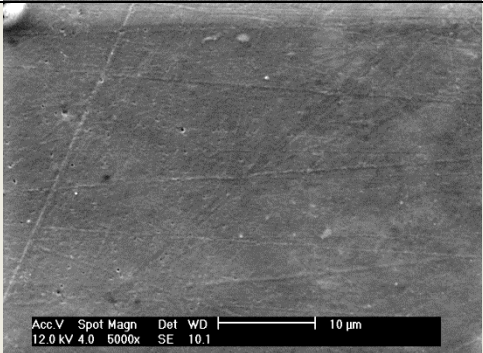
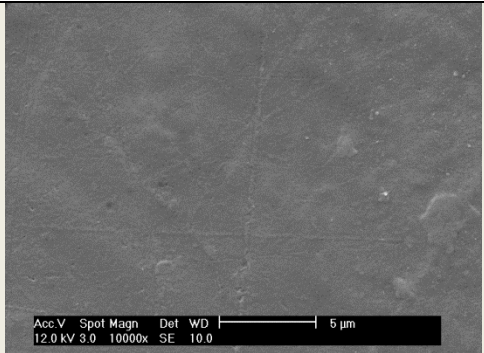
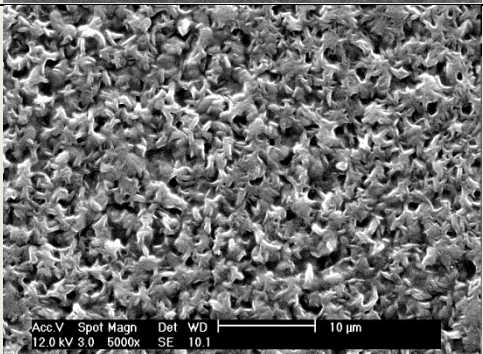
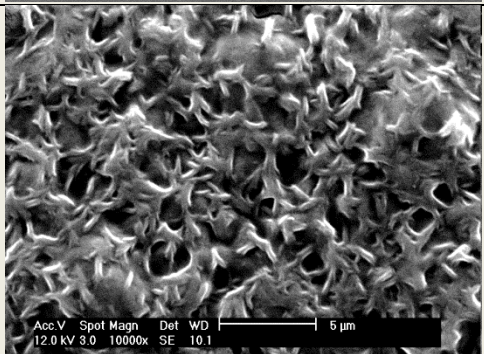
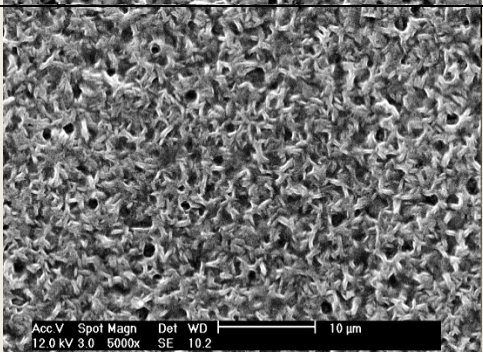
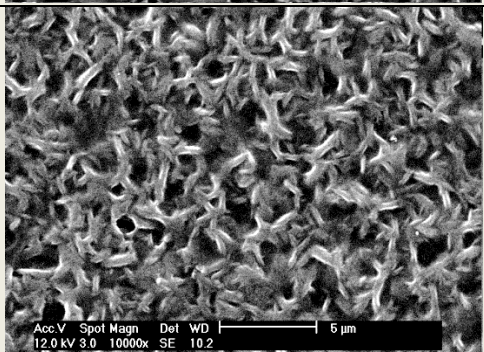
ภาพที่ 22 XRD patterns ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (ขวา) และชานอ้อย (ซ้าย)

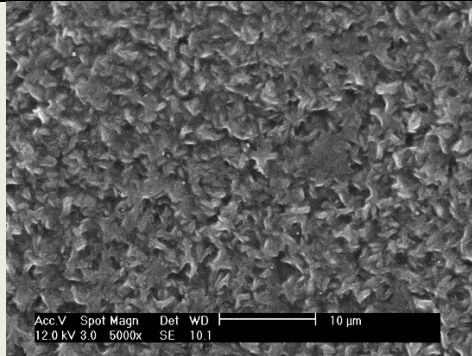
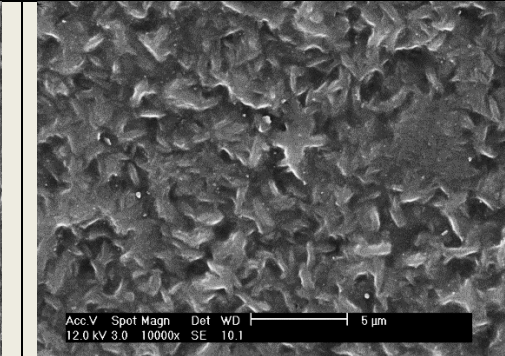
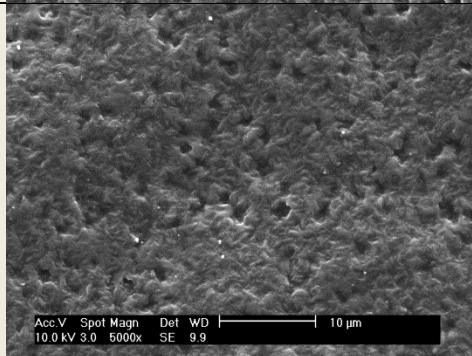
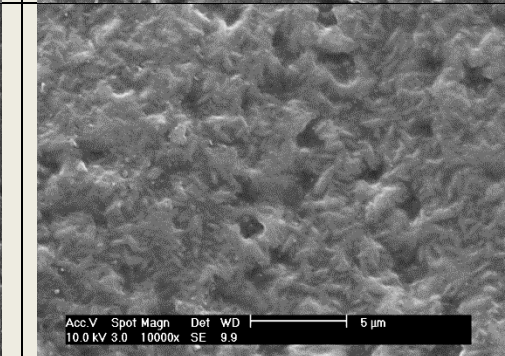
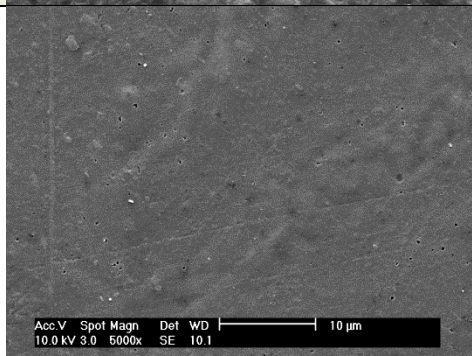
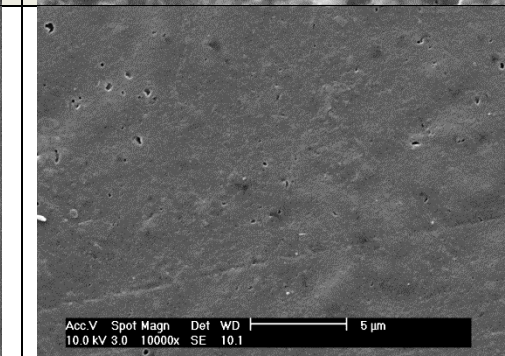
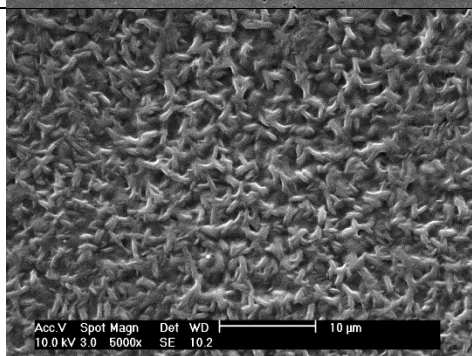
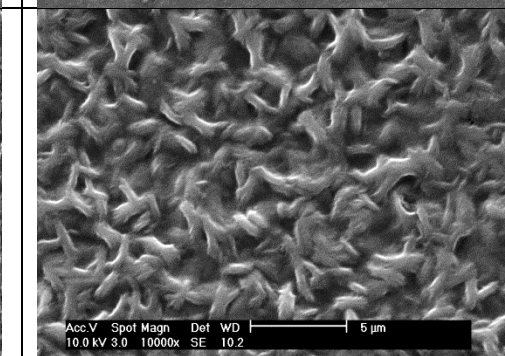
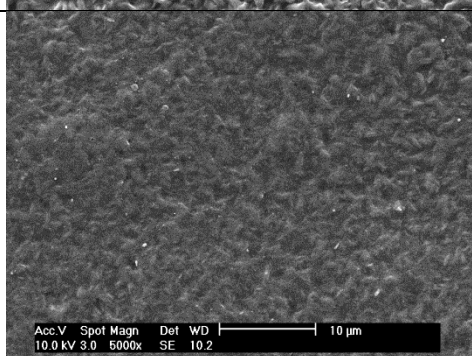
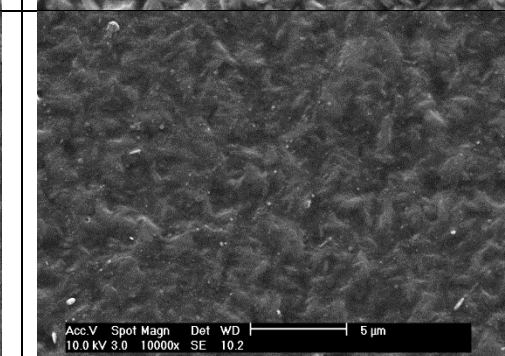
3.5.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้โดย scanning electron microscopy (SEM)

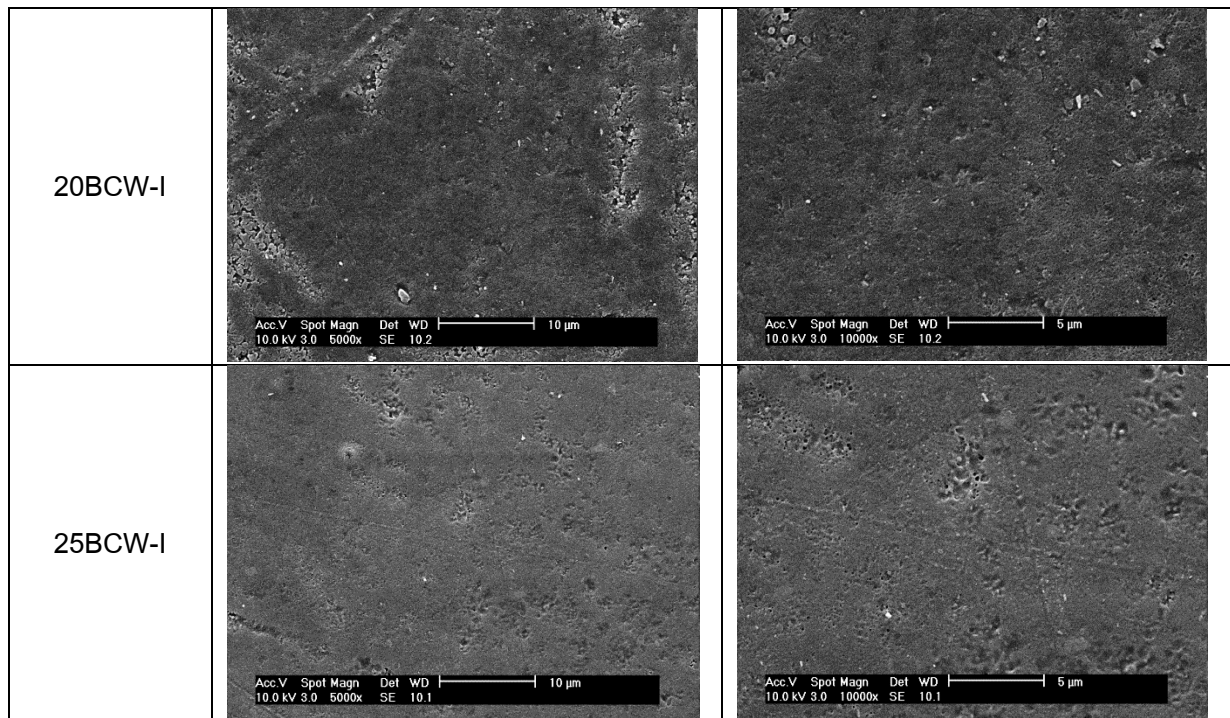
แผ่นฟิล์มไคโตซาน (CH) และแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I และ Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (RCW) และชานอ้อย (BCW) ถูกนำมาถ่ายภาพพื้นผิวโดยเครื่อง scanning electron microscopy (SEM) ดังแสดงในตารางที่ 13 และ ตารางที่ 14 ตามลำดับ จากภาพถ่าย SEM จะเห็นว่าลักษณะของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในปริมาณ 5 wt% ลงไป ลักษณะของพื้นผิวของฟิล์มจะยังคงมีความเรียบและสม่ำเสมออยู่เช่นเดียวกับฟิล์มไคโตซาน (CH) ทั้งนี้เนื่องจากการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในปริมาณ 5 wt% ลงไปผสมกับสารละลายไคโตซานในการเตรียมฟิล์มนั้น การกระจายตัวของผลึกนาโนเซลลูโลสในสารละลายไคโตซานยังสามารถกระจายตัวได้ดี และเป็นเนื้อเดียวกันกับสารละลายไคโตซาน ดังนั้นเมื่อนำมาเตรียมเป็นแผ่นฟิล์ม ผลึกนาโนเซลลูโลสจึงกระจายตัวฝังอยู่ในแผ่นฟิล์มไคโตซานและทำให้ยากที่จะมองเห็นผลึกนาโนเซลลูโลสแต่ละอันแบบเดี่ยวๆ เนื่องจากผลึกนาโนเซลลูโลสมีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร จึงทำให้ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มจึงยังคงมีความเรียบและสม่ำเสมอ

อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการเตรียมฟิล์มโดยการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในปริมาณมากกว่า 10 wt% ขึ้นไป ลงไปผสมกับสารละลายไคโตซานในการเตรียมฟิล์มนั้น การกระจายตัวของผลึกนาโนเซลลูโลสในสารละลายไคโตซานนั้นไม่ดีเท่าที่ควร เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกันของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เติมลงไป ยิ่งเพิ่มปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลส การเกาะกลุ่มกันของผลึกนาโนเซลลูโลสก็จะเพิ่มมากขึ้น ดังจะเห็นได้จากภาพถ่าย SEM ของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสมากกว่า 10 wt% ขึ้นไป ที่เราจะเห็นการเกาะตัวกันของผลึกนาโนเซลลูโลสที่พื้นผิวของฟิล์มอย่างชัดเจน จะเห็นลักษณะการเกาะกันอย่างหลวมๆที่ปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสเท่ากับ 10 wt% และเกาะกันแน่นขึ้นเรื่อยๆตามปริมาณของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เพิ่มขึ้น

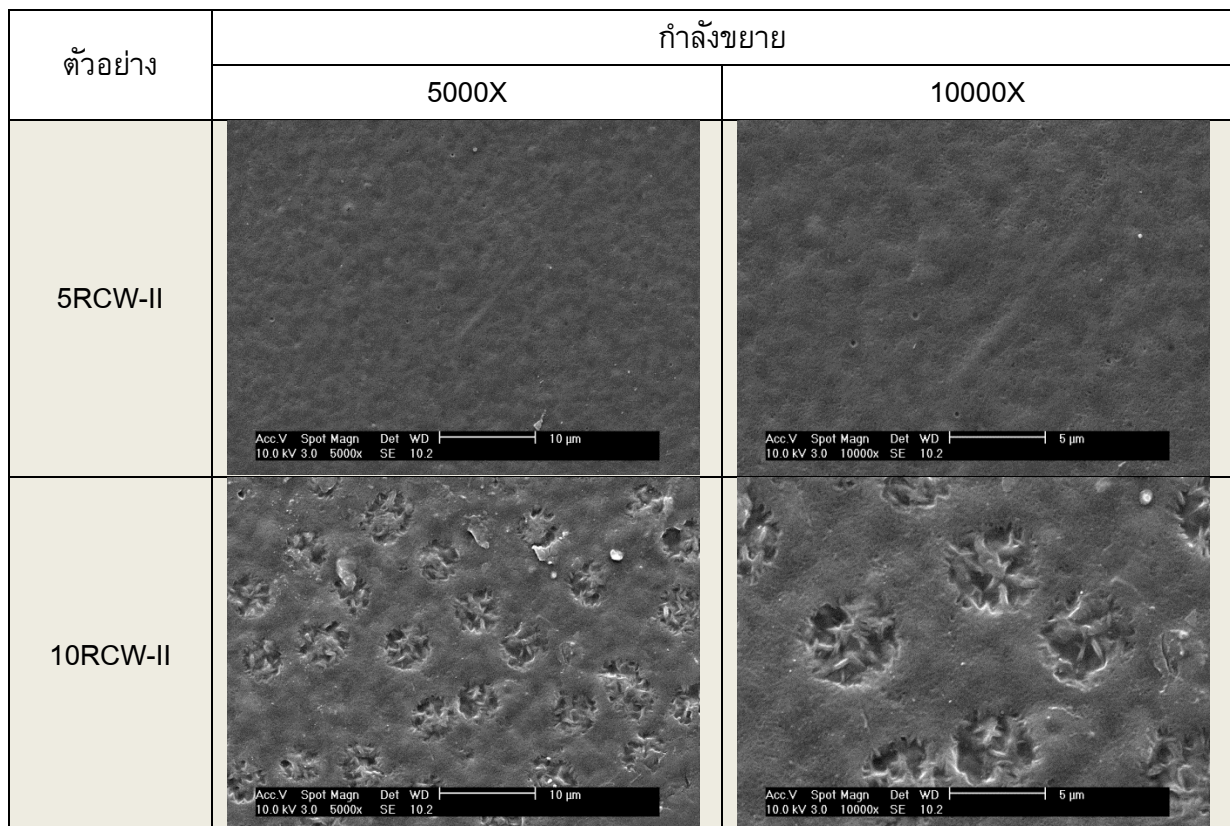
ตารางที่ 13 ภาพถ่าย SEM ของแผ่นฟิล์มไคโตซานและแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าวและชานอ้อย

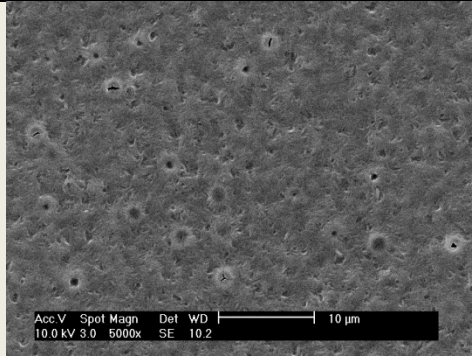
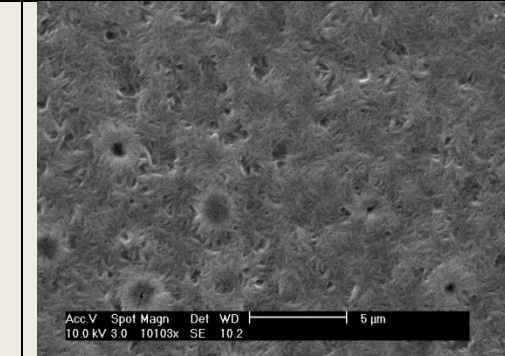
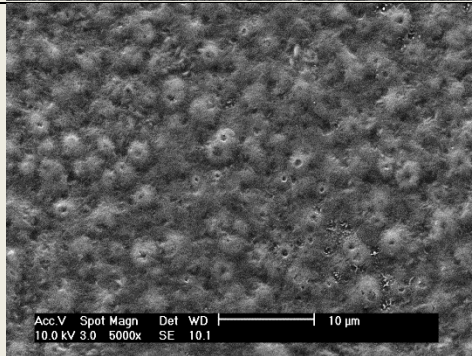
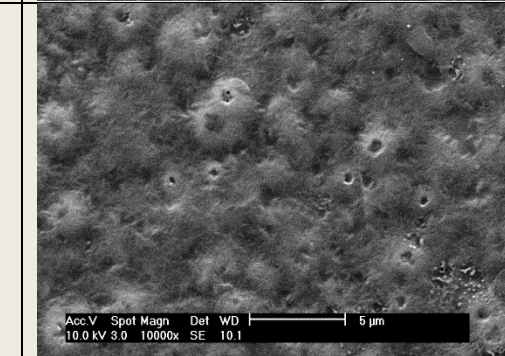
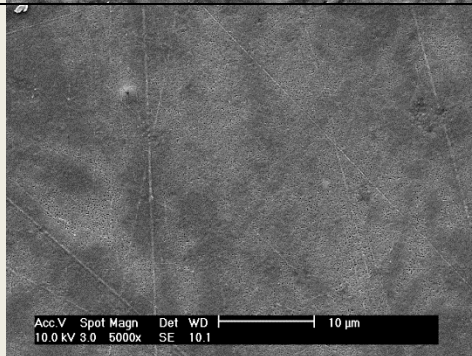
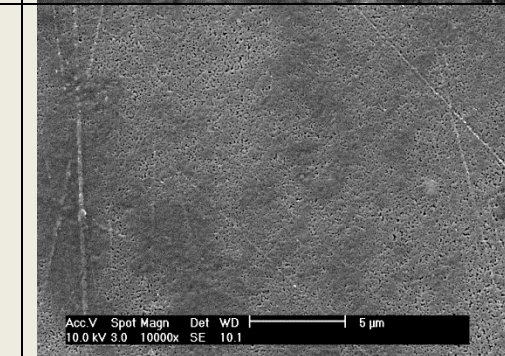
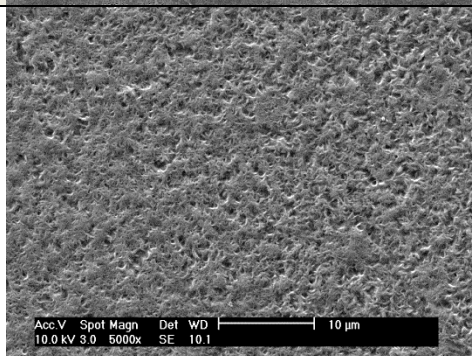
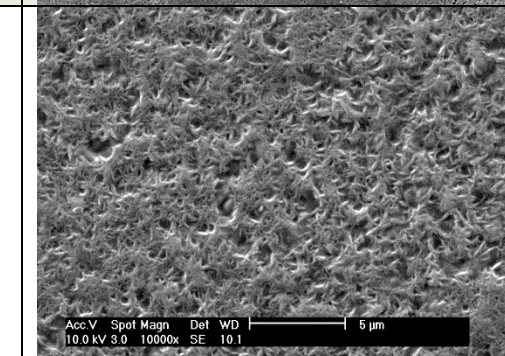
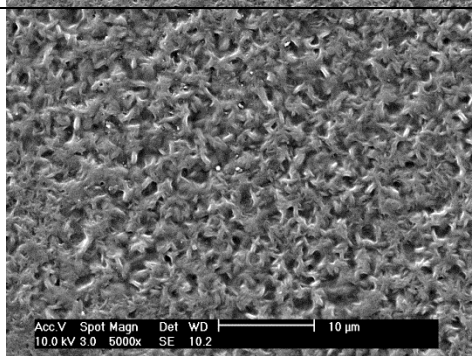
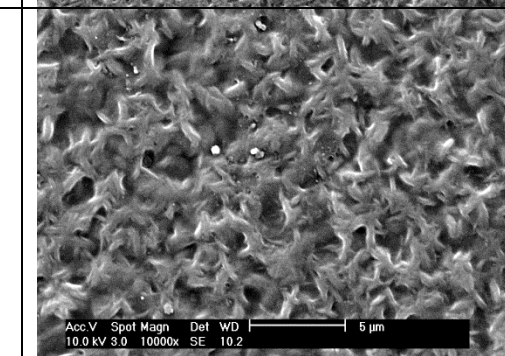
ตัวอย่าง	กำลังขยาย	
	5000X	10000X
CH		
5RCW-I		
10RCW-I		
15RCW-I		

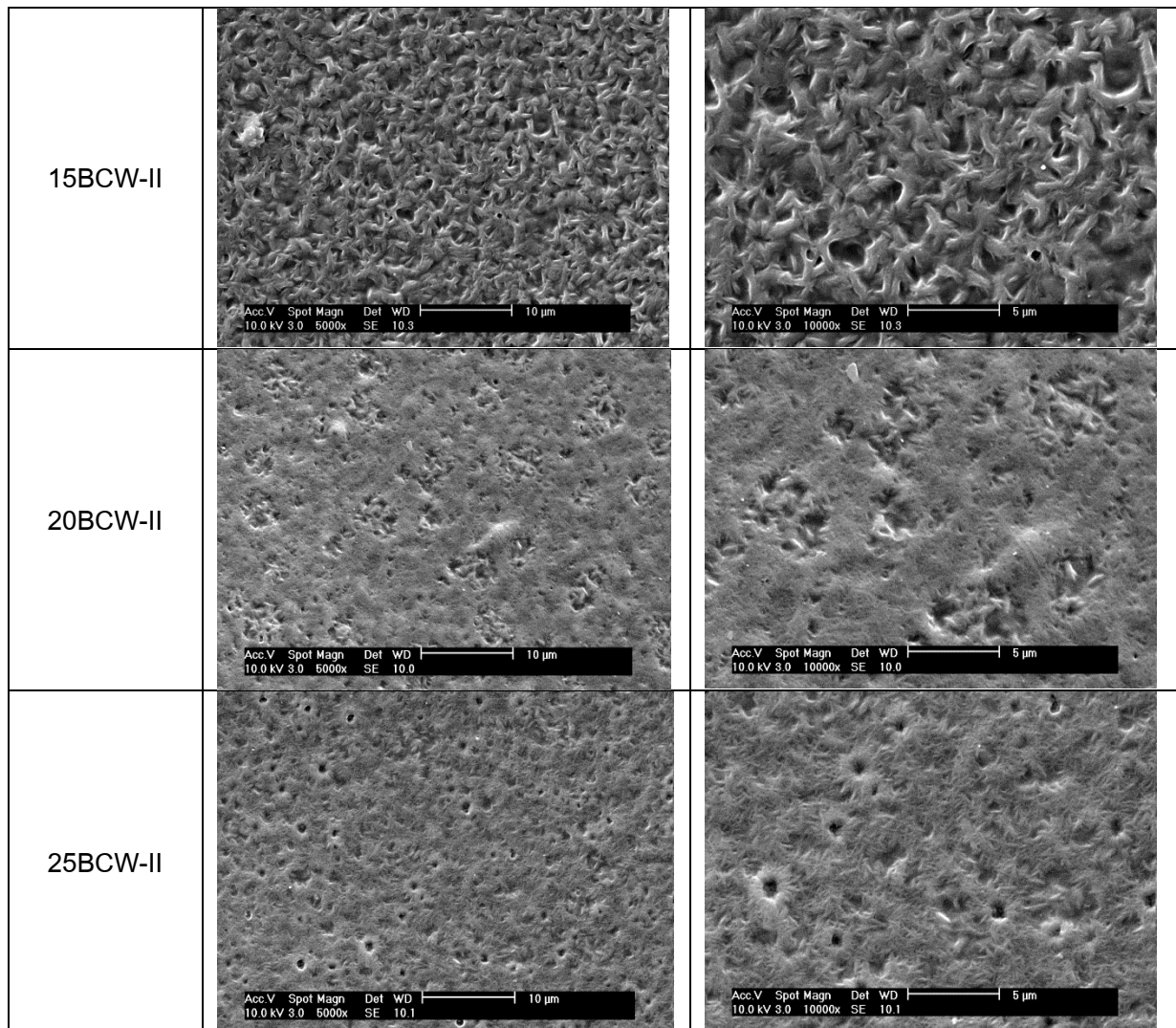
20RCW-I		
25RCW-I		
5BCW-I		
10BCW-I		
15BCW-I		



ตารางที่ 14 ภาพถ่าย SEM ของแผ่นฟิล์มที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าวและชานอ้อย

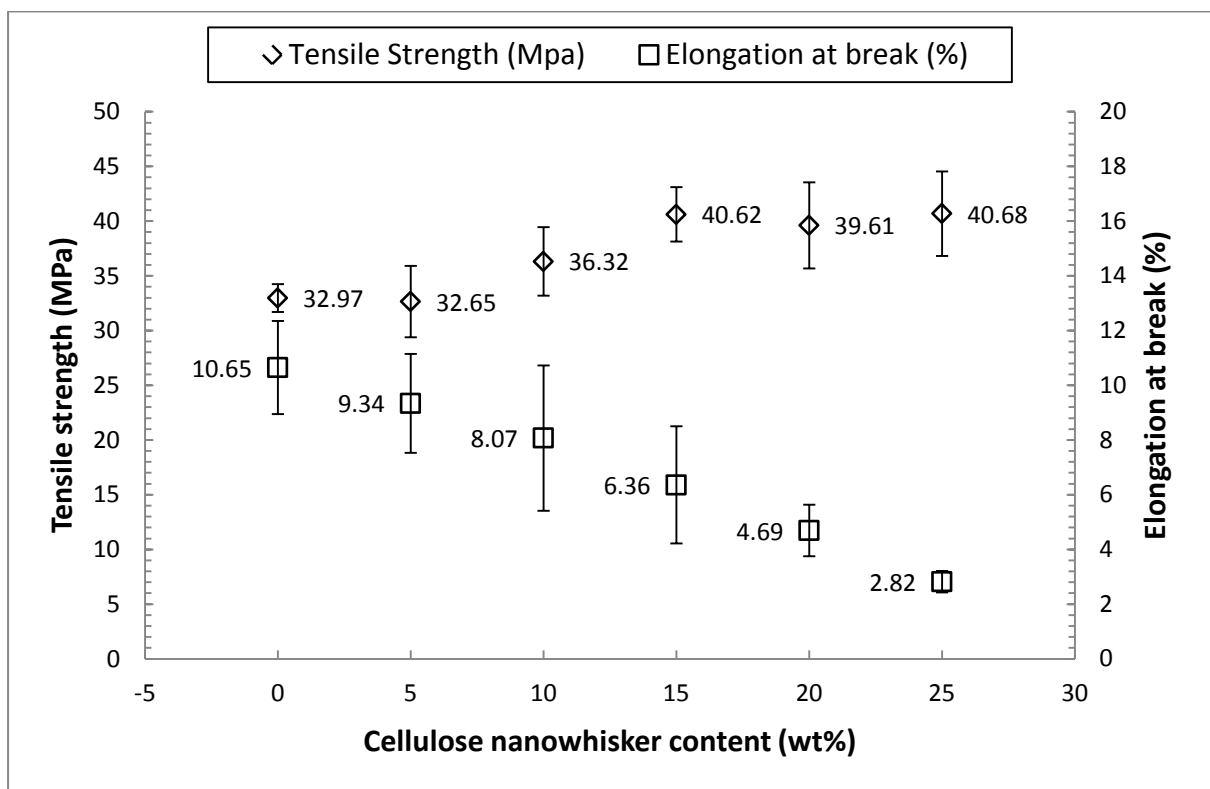
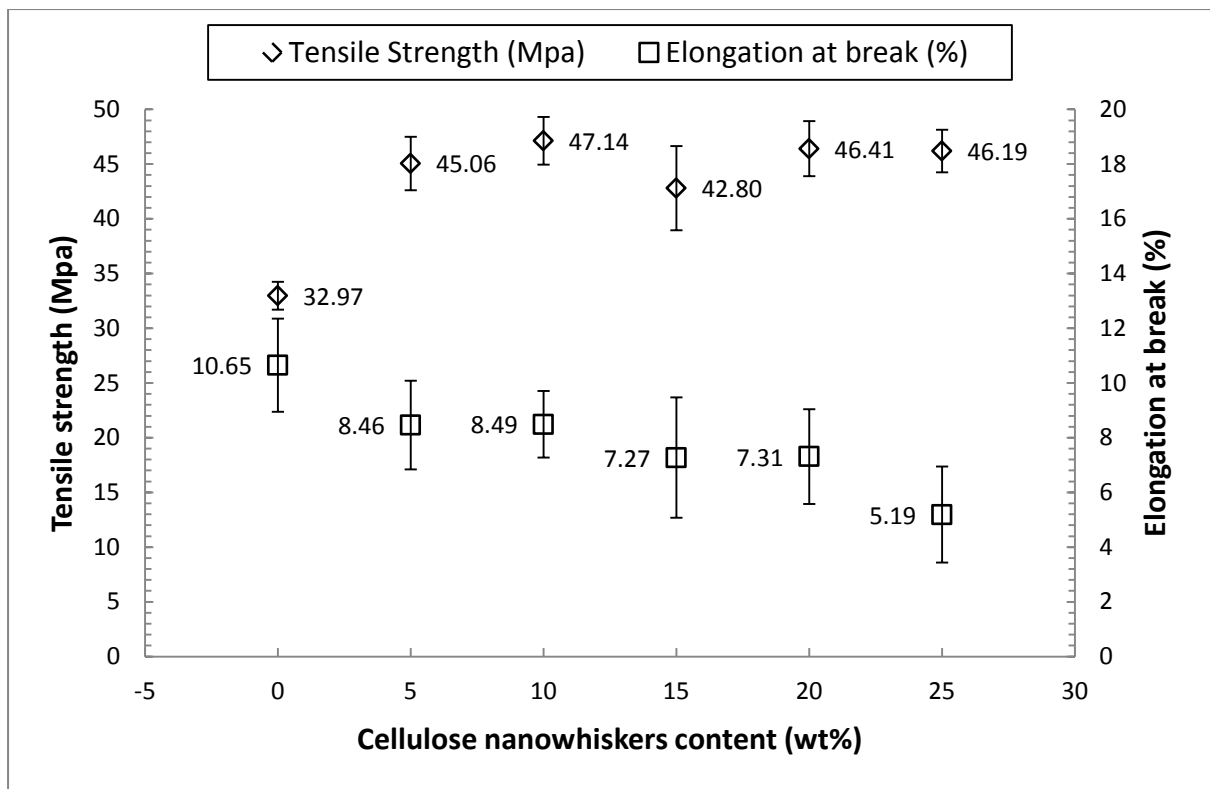


15RCW-II		
20RCW-II		
25RCW-II		
5BCW-II		
10BCW-II		

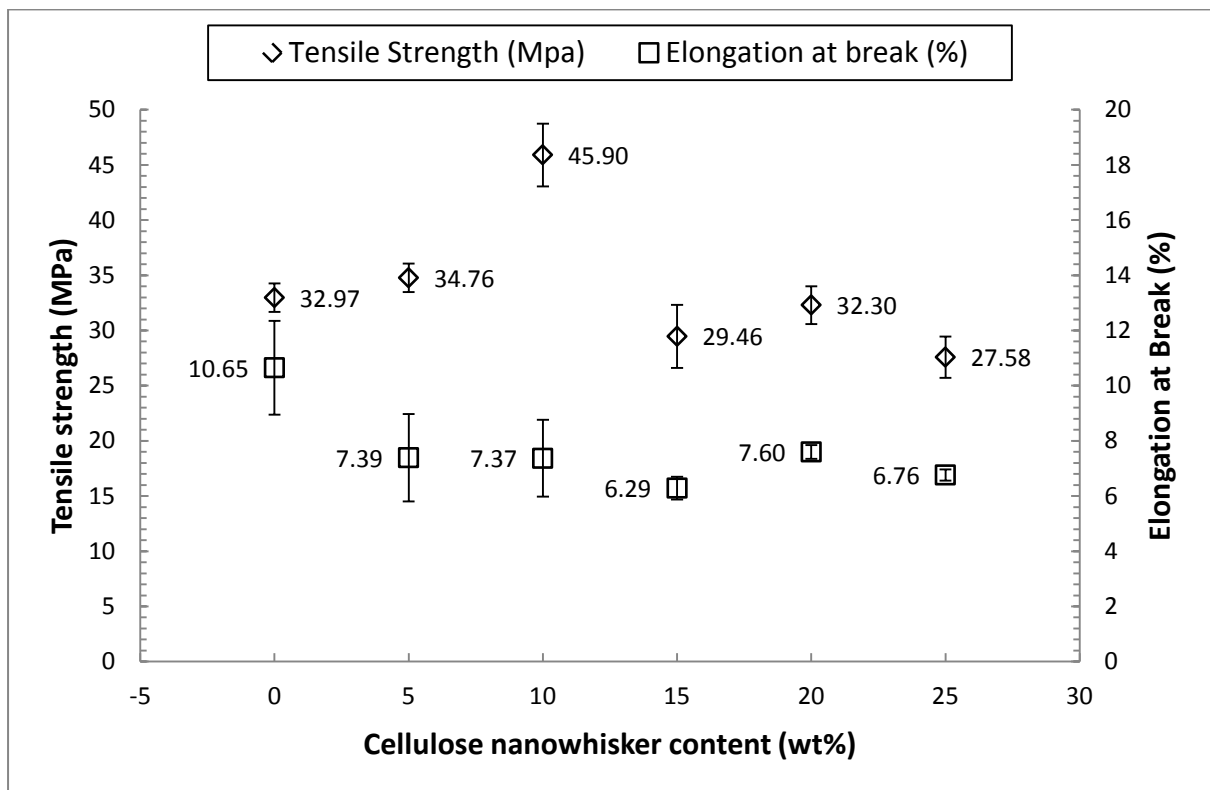
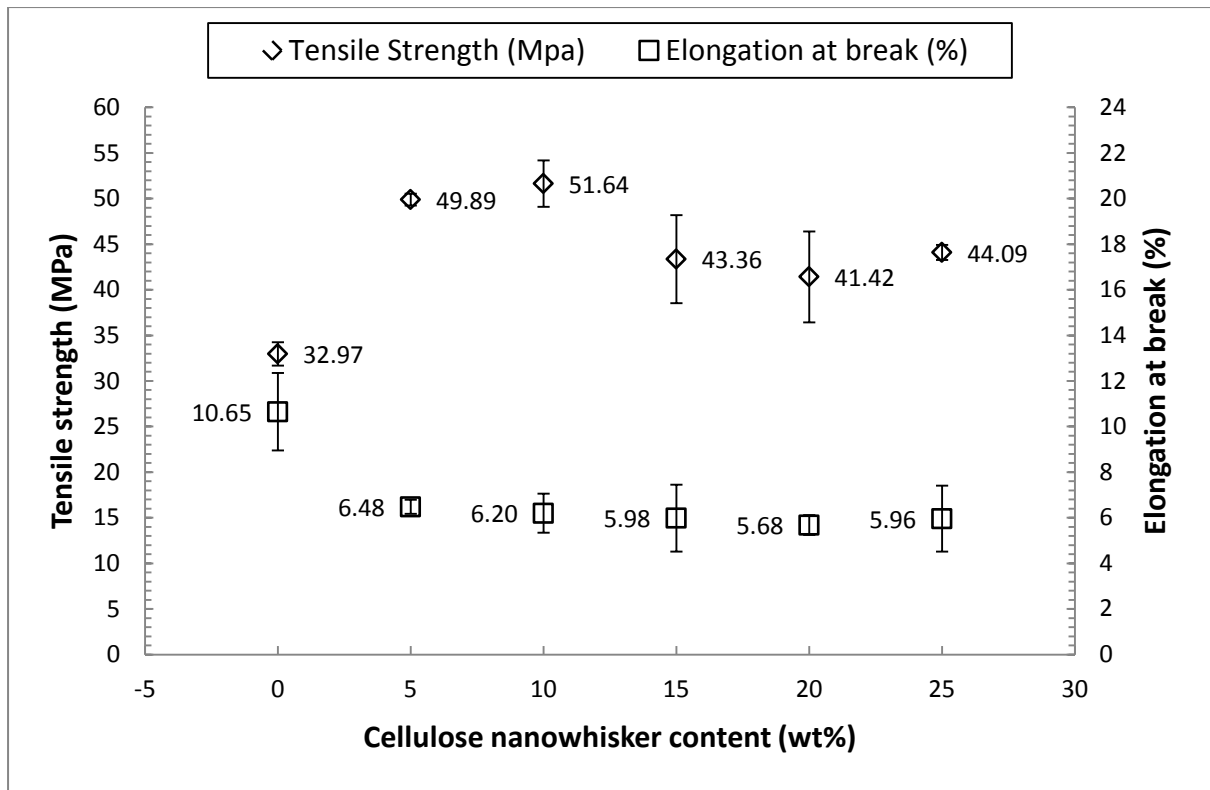


3.5.4 การศึกษาสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส

แผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งหมดถูกนำมาวัดคุณสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง ตามมาตรฐาน ASTM D 882 เพื่อศึกษาผลของปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสทั้งที่อยู่ในรูป Cellulose I และ Cellulose II จากฟางข้าวและชานอ้อย ที่เติมลงไปเพื่อเสริมแรงแผ่นฟิล์มไคโตซาน ต่อค่าความต้านทานแรงดึง (tensile strength) และความสามารถในการยืดจนขาด (elongation at break) ของแผ่นฟิล์ม ผลการทดลองที่ได้แสดงในภาพที่ 23 และ ภาพที่ 24



ภาพที่ 23 คุณสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)



ภาพที่ 24 คุณสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)

จากผลการทดลองพบว่าปริมาณของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ใส่ลงในแผ่นฟิล์มไคโตซานมีผลต่อค่าความต้านทานแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดของฟิล์ม ซึ่งจะเห็นว่าทั้งกรณีของผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อย ทั้งในรูป Cellulose I และ Cellulose II ค่าความต้านทานแรงดึงจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสเพิ่มถึง 10 wt% และเมื่อปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสมากกว่า 10 wt% ค่าความต้านทานแรงดึงกลับไม่เปลี่ยนแปลงในกรณีของ Cellulose I และลดลงในกรณีของ Cellulose II และจะเห็นว่าแผ่นฟิล์มไคโตซานเมื่อมีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสลงไป ความสามารถในการยืดจนขาดของฟิล์มจะลดลงตามไปด้วย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสลงไปนั้นอาจเพิ่มความแข็งแรงให้แก่ฟิล์มแต่ทำให้ฟิล์มสูญเสียความยืดหยุ่นไป และหากเติมผลึกนาโนเซลลูโลสมากเกินไปจะไม่ส่งผลในการเพิ่มความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มไคโตซาน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกาะกลุ่มกันของผลึกนาโนเซลลูโลสและทำให้การกระจายตัวบนแผ่นฟิล์มไม่สม่ำเสมอ เมื่อเติมผลึกนาโนเซลลูโลสมากเกินไปดังเห็นได้จากภาพถ่าย SEM ข้างต้น ดังนั้นปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยเพียงแค่ 10 wt% ก็เพียงพอที่จะใช้ในการเสริมแรงให้แก่แผ่นฟิล์มไคโตซาน

หากเปรียบเทียบคุณสมบัติความสามารถในการเสริมแรงแผ่นฟิล์มไคโตซานของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากฟางข้าวกับที่ได้จากชานอ้อย จะพบว่าผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวให้ผลในการเพิ่มความแข็งแรงให้แก่แผ่นฟิล์มไคโตซานดีกว่าผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย โดยจะสังเกตได้จากค่า tensile strength ของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสว่าในกรณีที่เติมผลึกนาโนเซลลูโลสในปริมาณเท่าๆกัน ผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวให้ค่า tensile strength ของแผ่นฟิล์มที่สูง ค่าที่ได้จากการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย

หากเปรียบเทียบระหว่างการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I กับ Cellulose II ลงไปในแผ่นฟิล์มไคโตซานจะพบว่าผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II ให้ผลในการเพิ่มความแข็งแรงและความสามารถในการยืดจนขาดของฟิล์มไคโตซานดีกว่าผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I

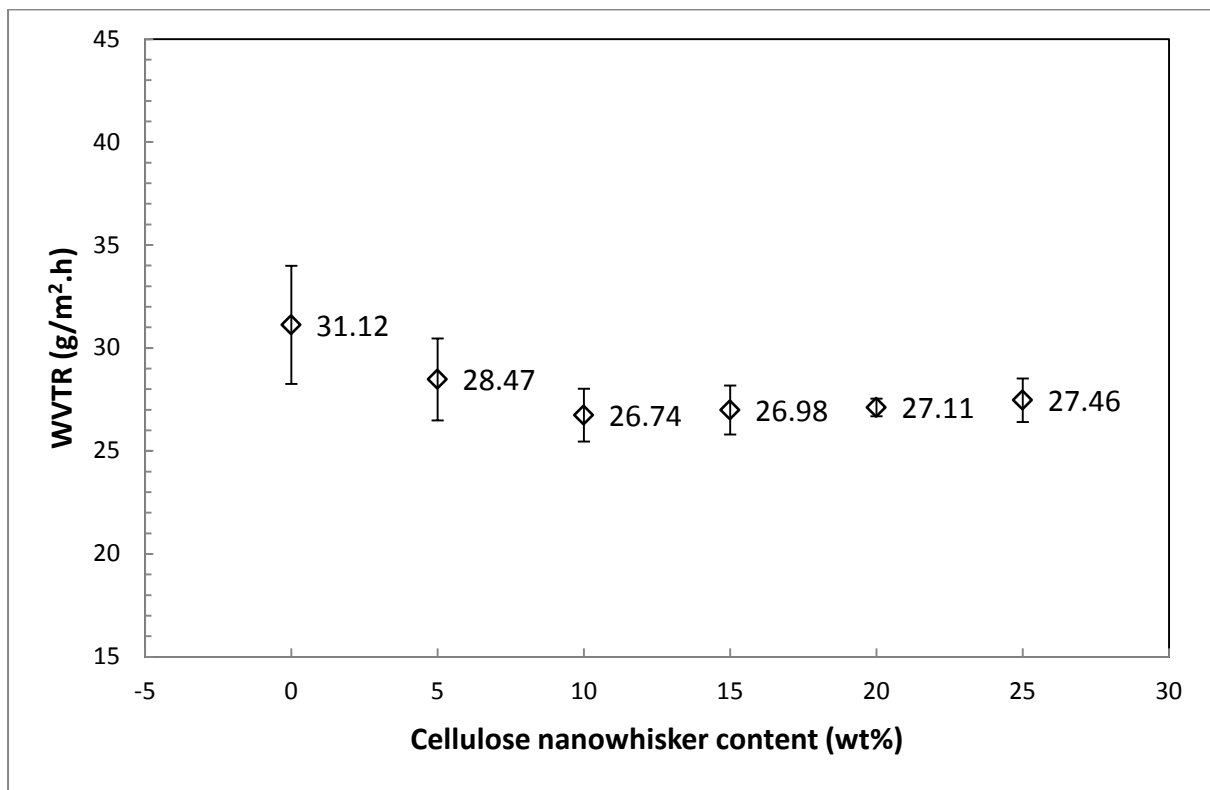
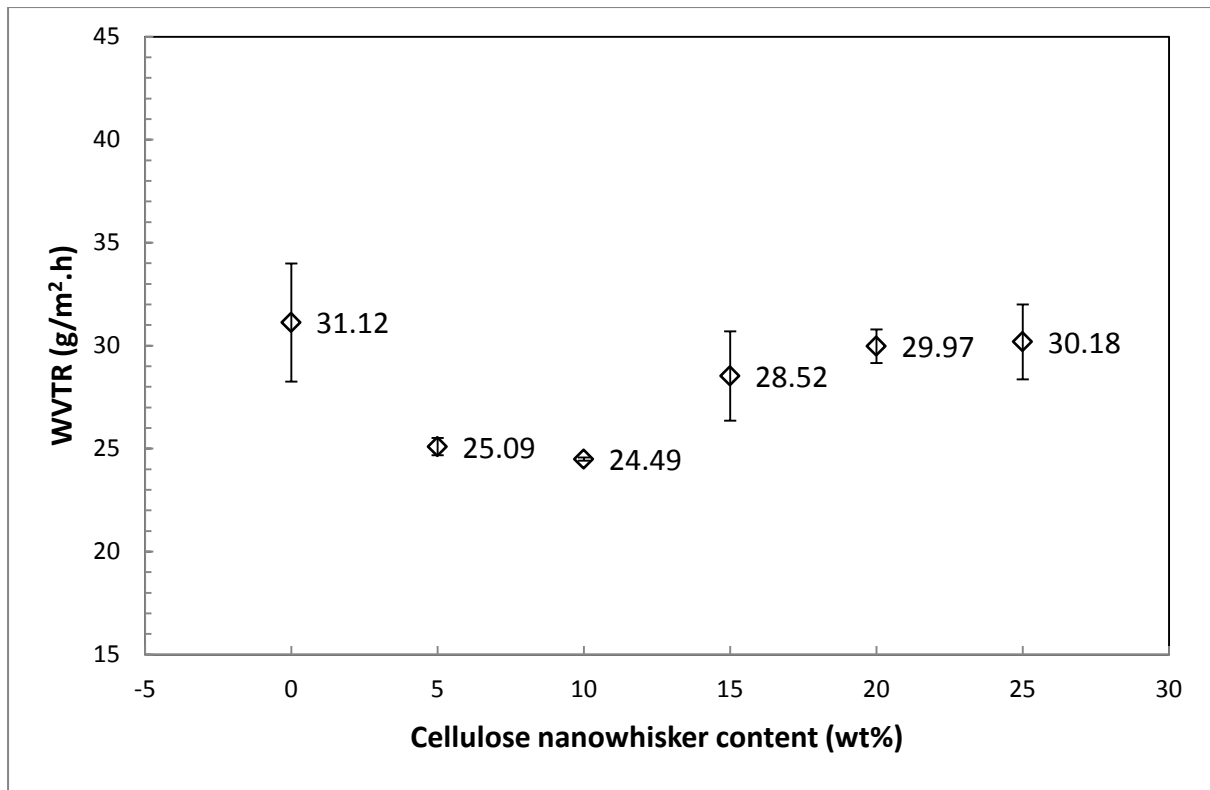
3.5.5 การศึกษาอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลส

แผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งหมดถูกนำมาวัดอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำ (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) ตามวิธีมาตรฐาน ASTM E 96 แบบ water method ดังรายละเอียดในวิธีการวิจัย ภาพที่ 25 และ ภาพที่ 26 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการ

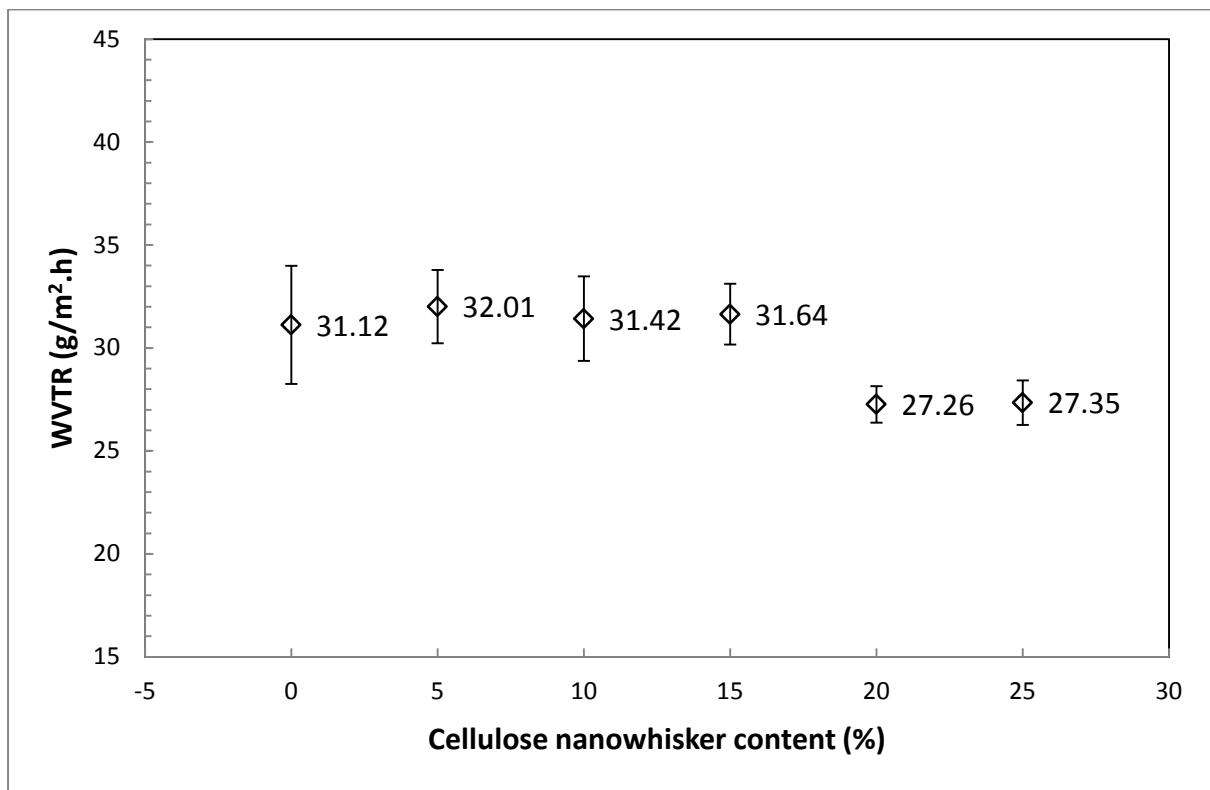
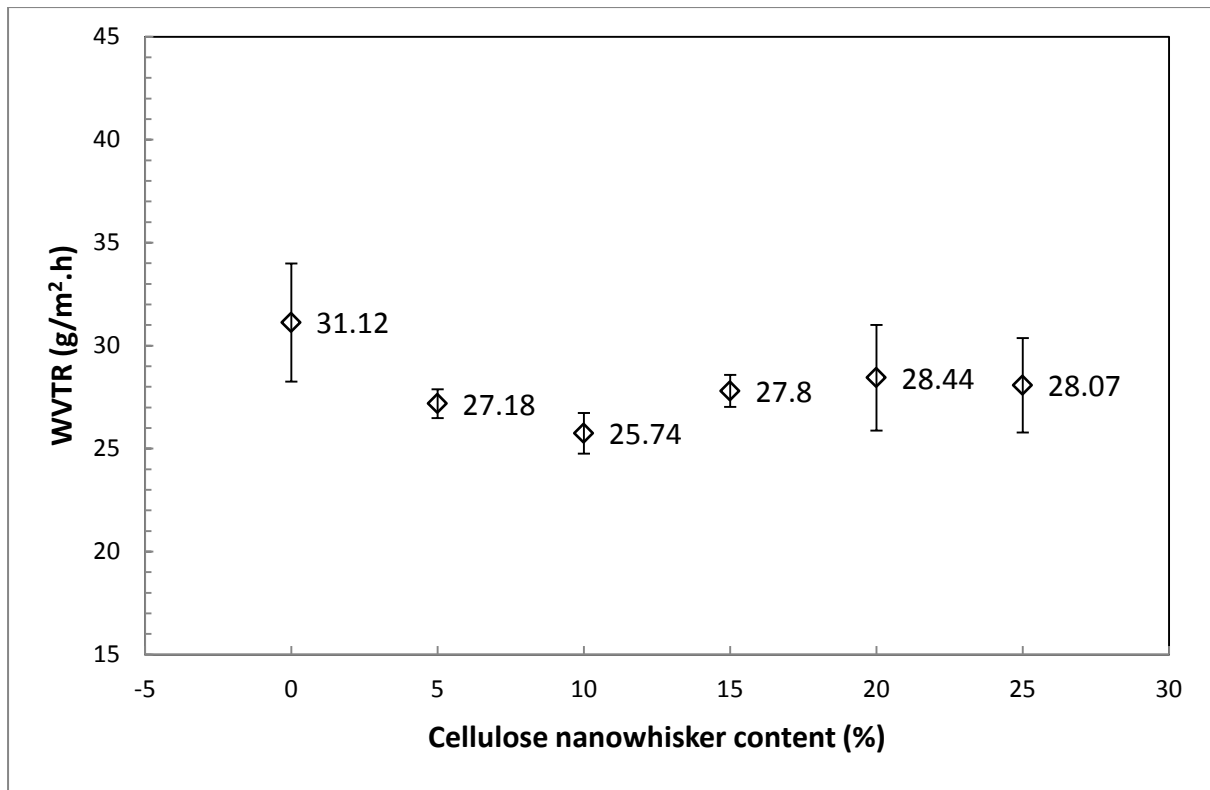
แพร่ผ่านของไอน้ำกับปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่เติมลงไป ในแผ่นฟิล์มไคโตซาน ในรูป Cellulose I และ Cellulose II ตามลำดับ

จากผลการทดลองจะพบว่า แผ่นฟิล์มไคโตซาน (CH) มีอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำเท่ากับ $31.12 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ และเมื่อมีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I จากฟางข้าวและชานอ้อย และผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II จากฟางข้าว พบว่าอัตราการแพร่ของฟิล์มลดลง เมื่อปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสเพิ่มถึง 10 wt% โดยอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I จากฟางข้าวและชานอ้อย และผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II จากฟางข้าว ในปริมาณ 10 wt% เท่ากับ 24.49, 26.74 และ 25.74 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ ตามลำดับ จากนั้นอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของฟิล์มทั้งสามชนิดนี้จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เติมลงไปมากกว่า 10 wt% สำหรับในกรณีแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II จากชานอ้อยนั้น ผลการทดลองพบว่าอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนักเมื่อเทียบกับฟิล์มไคโตซาน (CH) เมื่อปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสที่เติมอยู่ในช่วง 5-15 wt% และอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำจะลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณผลึกนาโนเซลลูโลสที่เติมมากกว่า 20 wt%

หากเปรียบเทียบอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากฟางข้าวกับที่ได้จากชานอ้อย จะพบว่าอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากฟางข้าวต่ำกว่าอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากชานอ้อย และหากเปรียบเทียบระหว่างการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I กับ Cellulose II ลงไปในแผ่นฟิล์มไคโตซานจะพบว่าอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I ต่ำกว่าอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากคุณสมบัติการดูดซึมน้ำที่ดีกว่าของ Cellulose II เมื่อเทียบกับ Cellulose I (Sasaki et al., 2003)



ภาพที่ 25 อัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose I ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)



ภาพที่ 26 อัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมผลึกนาโนเซลลูโลสชนิด Cellulose II ในอัตราส่วนต่างๆ จากฟางข้าว (บน) และชานอ้อย (ล่าง)

บทที่ 4 สรุปผลการวิจัย

จากผลการวิจัยทั้งหมดเราสามารถนำมาสรุปได้ดังนี้

1. ฟางข้าวและชานอ้อยสามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตเส้นใยเซลลูโลสและฟลิกนาโนเซลลูโลส ซึ่งเส้นใยเซลลูโลสและฟลิกนาโนเซลลูโลสที่ผลิตขึ้นเป็นผลผลิตที่ได้จากจากวัตถุดิบเหลือใช้ภายในประเทศ ซึ่งจะเป็นทางเลือกหนึ่งในการเพิ่มมูลค่าให้แก่ฟางข้าวและชานอ้อย
2. กระบวนการที่ใช้ในการผลิตเส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อย เป็นกระบวนการที่พัฒนาขึ้นเรียกว่ากระบวนการ oxygen/organosolv ซึ่งเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าวิธีการผลิตเส้นใยเซลลูโลสแบบดั้งเดิม
3. เส้นใยเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่เตรียมได้จากกระบวนการ oxygen/organosolv สามารถนำไปใช้ผลิตฟลิกนาโนเซลลูโลสโดยใช้กระบวนการ acid hydrolysis ได้
4. อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ acid hydrolysis มีผลต่อโครงสร้างของฟลิกนาโนเซลลูโลสที่ผลิตได้ โดยฟลิกนาโนเซลลูโลสที่ผลิตได้โดยใช้กระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส จะอยู่ในรูป Cellulose I และฟลิกนาโนเซลลูโลสที่ผลิตได้โดยใช้กระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส จะอยู่ในรูป Cellulose II
5. สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟลิกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II จากกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส นั้น สำหรับฟางข้าว เวลาในการ hydrolysis ที่เหมาะสมคือ 30 นาที และสำหรับชานอ้อย เวลาในการ hydrolysis ที่เหมาะสมคือ 45 นาที
6. สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟลิกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I จากทั้งฟางข้าวและชานอ้อยโดยกระบวนการ acid hydrolysis ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส คือ การใช้เวลาในการ hydrolysis เท่ากับ 45 นาที
7. ฟลิกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวและชานอ้อยที่ผลิตขึ้นสามารถนำไปใช้เสริมแรงให้แก่ฟิล์มไคโตซานได้ โดยปริมาณของฟลิกนาโนเซลลูโลสที่เหมาะสมที่จะใช้เติมลงไปในฟิล์มคือ 10 wt%
8. ฟลิกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวให้ผลในการเพิ่มความแข็งแรงให้แก่แผ่นฟิล์มไคโตซานดีกว่าฟลิกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย
9. ฟลิกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II ให้ผลในการเพิ่มความแข็งแรงและความสามารถในการยึดจนขาดของฟิล์มไคโตซานดีกว่าฟลิกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I
10. ฟลิกนาโนเซลลูโลสจากฟางข้าวให้ผลในการลดอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำให้แก่แผ่นฟิล์มไคโตซานได้มากกว่าฟลิกนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อย
11. ฟลิกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose I ให้ผลในการให้ผลในการลดอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำให้แก่แผ่นฟิล์มไคโตซานได้มากกว่าฟลิกนาโนเซลลูโลสในรูป Cellulose II

12. ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ผลิตขึ้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายด้านในอนาคต เช่น การใช้เป็น filler ในโพลิเมอร์ธรรมชาติหรือโพลิเมอร์สังเคราะห์ เพื่อสร้างวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร (nanocomposite) เป็นต้น นอกจากนี้ยังอาจนำไปประยุกต์ใช้เป็นส่วนประกอบในวัสดุทางการแพทย์ หรือ เครื่องสำอางได้ในอนาคต
13. ได้ฟิล์มธรรมชาติจากวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร(bionanocomposite film) ของผลึกนาโนเซลลูโลสกับไคโตซานที่สามารถนำไปทำวิจัยต่อยอดต่อไป ซึ่งอาจจะนำไปใช้ประโยชน์เป็น food packaging หรือ ผ้าปิดแผลได้ในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

- Abe, K. and Yano, H. 2009. Comparison of the Characteristics of Cellulose Microfibril Aggregates of Wood, Rice Straw, and Potato Tuber. *Cellulose*. DOI 10.1007/s10570-009-9334-9 (published online: 23 June 2009).
- Ago, M., Endo, T. and Hirotsu, T. 2004. Crystalline Transformation of Native Cellulose from Cellulose I to Cellulose II Polymorph by a Ball-Milling Method with a Specific Amount of Water. *Cellulose*. 163-167.
- Anonymous. 2002-2003. TAPPI Test Method. The Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI Press, Atlanta, Georgia.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M. and Gray, D. G. 2005. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*. 1048-1054.
- Bhattacharya, D., Germinario, L. T. and Winter, W. T. 2008. Isolation, Preparation and Characterization of Cellulose Microfibers Obtained from Bagasse. *Carbohydrate Polymers*. 371-377.
- Bondeson, D., Mathew, A. and Oksman, K. 2006. Optimization of the Isolation of Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis. *Cellulose*. 171-180.
- Browning, B. L. 1967. *Methods of Wood Chemistry*. Interscience Publisher.
- Dutta, P. K., Tripathi, S., Mehrotra, G. K. and Dutta, J. 2009. Perspectives for Chitosan Based Antimicrobial Films in Food Applications. *Food Chemistry*. 1173-1182.
- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L. , Heux, L., Dubreuil, F., and Rochas, C. 2008. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules*. 57–65.
- El-Sakhawy, M., and Hassan, M. L. 2007. Physical and Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose Prepared from Agricultural Residues. *Carbohydrate Polymers*. 1-10.
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A. and Sain, M. 2008. Cellulosic Nanocomposites: A Review. *Bioresources*. 929-980.
- Isogai, A., Usuda, M., Kato, T., Uryu, T. and Atalla, R. H. 1989. Solid-State CP/MAS ¹³C NMR Study of Cellulose Polymorphs. *Macromolecules*. 3168-3172.
- Kamel, S. 2007. Nanotechnology and Its Applications in Lignocellulosic Composites, A Mini Review. *eXPRESS Polymer Letters*. 546-575.
- Kumar, M. N. V. R. 2000. A Review of Chitin and Chitosan Applications. *Reactive & Functional Polymers*. 1-27.

- Moon, R. J., Frihart, C. R. and Wegner, T. H. 2006. Nanotechnology Applications in the Forest Products Industry. *Forest Products Journal*. 4-10.
- Nishino, T., Takano, K., and Nakamae, K. 1995. Elastic Modulus of the Crystalline Regions of Cellulose Polymorphs. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 1647–1651.
- Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., Kim, H. C., Kim, H. Y., Chung, Y. S., Park, W. H. and Youk, Y. H. 2005. Crystalline Structure Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon Dioxide by Means of X-ray Diffraction and FTIR Spectroscopy. *Carbohydrate Research*. 2376-2391.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S. 2001. *Introduction to Spectroscopy. A Guide for Students of Organic Chemistry*; Thomson Learning: Mexico.
- Reddy, N. and Yang, Y. 2005. Biofibers from Agricultural Byproducts for Industrial Applications. *Trends in Biotechnology*. 22-27.
- Samir, M. A. S. A., Alloin, F. and Dufresne, A. 2005. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*. 612-626.
- Sasaki, M., Adschiri, T. and Arai, K. 2003. Production of Cellulose II from Native Cellulose by Near- and Supercritical Water Solubilization. 5376-5381.
- Shelma, R., Paul, W. and Sharma, C. P. 2008. Chitin Nanofiber Reinforced Thin Chitosan Films for Wound Healing Application. *Trends Biomater. Artif. Organs*. 107-111.
- Sjostrom, E. 1993. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. Academic Press. New York.
- Sriupayo, J., Supapitol, P., Blackwell, J. and Rujiravanit, R. 2005. Preparation and Characterization of α -Chitin Whisker-Reinforced Chitosan Nanocomposite Films With or Without Heat Treatment. *Carbohydrate Polymers*. 130-136.
- Tang, C., Xiang, L., Su, J., Wang, K., Yang, C., Zhang, Q. and Fu, Q. 2008. Largely Improved Tensile Properties of Chitosan Film via Unique Synergistic Reinforcing Effect of Carbon Nanotube and Clay. *Journal of Physical Chemistry*. 3876-3881.
- Yang, K-K., Wang, X-L., Wang and Y-Z. 2007. Progress in Nanocomposite of Biodegradable Polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 485-500.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

-อยู่ระหว่างการดำเนินการเขียน manuscript

2. การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

-นำเสนอภาคบรรยาย

Witayakran S, Anapanurak W, Kongtud W, Yoksan R, Ragauskas A. J. Oral Presentation on "Cellulose nanowhiskers hydrolyzed from oxygen/organosolv agricultural cellulose" 241st ACS National Meeting, Anaheim, CA, USA (March 2011).



Search results for: "suteera"

Displaying 1 through 1 of 1 matches found

Your search has been listed in order of relevancy

1 [157 - Cellulose nanowhiskers hydrolyzed from oxygen/organosolv agricultural cellulose](#)

Authors: Suteera Witayakran PhD, Wikhan Anapanurak, Wuttinant Kongtud, Rangrong Yoksan, Professor Arthur J Ragauskas PhD

Division: CELL: Division of Cellulose and Renewable Materials

Date/Time: Monday, March 28, 2011 - 01:45 PM

Session Info: [Fibers and Natural Resources Nanotechnology \(01:15 PM - 05:00 PM\)](#)

Location: Hilton Anaheim

Room: Avila A/B

CELL

Sheila Murphy

Monday, March 28, 2011

157 - Cellulose nanowhiskers hydrolyzed from oxygen/organosolv agricultural cellulose

Suteera Witayakran PhD, Wikhan Anapanurak, Wuttinant Kongtud, Rangrong Yoksan, Professor Arthur J Ragauskas PhD, Kasetsart Agricultural and Agro-Industrial Product Improvement Institute, Kasetsart University, Bangkok, Thailand; Faculty of Agro-Industry, Kasetsart University, Bangkok, Thailand; School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, United States

The preparation, characterization, and comparison of cellulose nanowhiskers from a variety of agricultural cellulosic fibers, including the fibers from roselle, rice straw, and sugarcane bagasse, were conducted. The cellulosic fibers of those agricultural resources were extracted by using the developed environmentally friendly method, oxygen/organosolv process. This approach composed of three chemical treatment steps, two oxygen delignification steps and one organosolv step, and yielded high purity cellulosic fibers. This process involved less hazardous chemicals and waste in comparison to conventional chemical treatments. Then, cellulose nanowhiskers were prepared from the obtained cellulosic fibers by acid hydrolysis at different hydrolysis times which were 30, 45, 60, and 90 mins. The effect of hydrolysis time on the structure and properties of cellulose nanowhiskers was investigated by using transmission electron microscopy, X-ray diffractometry, and FT-IR spectroscopy. The obtained nanowhiskers may have the potential applications in the fields of nanocomposites as a reinforcing phase.

Monday, March 28, 2011 01:45 PM

[Fibers and Natural Resources Nanotechnology \(01:15 PM - 05:00 PM\)](#)

Location: Hilton Anaheim

Room: Avila A/B

